

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química Analítica



TESIS DOCTORAL

Estudio de los aspectos químicos-analíticos fundamentales y aplicaciones analíticas de sistemas complejos formados por el estaño con 8-hidroxiquinoleína y sus derivados

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Ana María Gutiérrez Carreras

Madrid, 2015

Ana María Gutiérrez Carreras

TP
1982
025



x-53-043965-3

ESTUDIO DE LOS ASPECTOS QUÍMICOS-ANALÍTICOS FUNDAMENTALES
Y APLICACIONES ANALÍTICAS DE SISTEMAS COMPLEJOS FORMADOS
POR EL ESTAÑO CON 8-HIDROXIQUINOLINA Y SUS DERIVADOS

Departamento de Química Analítica
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Complutense de Madrid
1982



© Ana María Gutiérrez Carreras
Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Noviciado, 3 Madrid-8
Madrid, 1981
Xerox 9200 XB 480
Depósito Legal: M-36663-198 1

MEMORIA

que para optar al Grado de Doctor en Ciencias Químicas

presenta

ANA MARIA GUTIERREZ CARRERAS

ESTUDIO DE LOS ASPECTOS QUIMICOS-ANALITICOS
FUNDAMENTALES Y APLICACIONES ANALITICAS DE
SISTEMAS COMPLEJOS FORMADOS POR EL ESTAÑO
CON 8-HIDROXIQUINOLEINA Y SUS DERIVADOS

Director: ALFREDO SANZ MEDEL
 Doctor en Ciencias Químicas
 Profesor Agregado de Química Analítica

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
DEPARTAMENTO DE QUIMICA ANALITICA

1 9 8 1



UNIVERSIDAD DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
Cátedra y Departamento de Química Analítica

CIUDAD UNIVERSITARIA
MADRID-3
TELEFONO 243 02 70

RAFAEL GALLEGO ANDREU, Catedrático y Director
del Departamento de Química Analítica de la Facul-
tad de Ciencias Químicas de la Universidad Complu-
tense de Madrid

CERTIFICO:

Que la presente Memoria titulada "ESTUDIO
DE LOS ASPECTOS QUIMICO-ANALITICOS FUNDAMENTALES Y
APLICACIONES ANALITICAS DE SISTEMAS COMPLEJOS FORMA-
DOS POR EL ESTAÑO CON 8-HIDROXIQUINOLEINA Y DERIVA-
DOS", ha sido realizada en este Departamento por la
Licenciada D^a ANA M^a GUTIERREZ CARRERAS como Tesis
para optar al grado de Doctor, bajo mi supervisión
y la dirección de D. Alfredo Sanz Medel, Profesor
Agregado de Química Analítica en la Universidad de
Oviedo desde el curso 1978-79.

Y para que conste firmo el presente en Ma-
drid a veinticuatro de Marzo de mil novecientos
ochenta y uno.

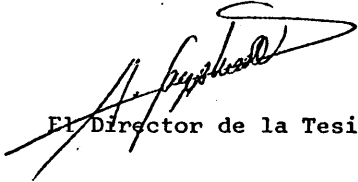


UNIVERSIDAD COMPLUTENSE
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
DEPARTAMENTO DE QUIMICA ANALITICA
MADRID

ALFREDO SANZ MEDEL, PROFESOR AGREGADO NUMERARIO DE
QUIMICA ANALITICA DE LA FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
DE LA UNIVERSIDAD DE OVIEDO,

CERTIFICO: Que la Tesis Doctoral "Estudio de los
aspectos químico-analíticos fundamentales y aplicacio-
nes analíticas de sistemas complejos formados por el
estaño con 8-hidroxi-quinoleína y sus derivados", rea-
lizada por la Licenciada en Ciencias Químicas Ana Ma-
ría Gutiérrez Carreras, ha sido íntegramente realizada
bajo mi dirección y reúne todas las condiciones exigi-
das para optar al grado de Doctor.

Oviedo, 13 de Marzo de 1981



El Director de la Tesis

La presente Tesis Doctoral ha sido realizada entre los años 1976-1981 en el Departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, que dirige el Prof. Dr. D. Rafael Gallego Andreu, Catedrático titular de Química Analítica de esta Facultad, a quien deseo expresar mis más alto agradecimiento por la supervisión de esta Memoria, así como por haberme brindado en todo momento su colaboración, tanto científica como humana

También deseo expresar mi agradecimiento de manera especial al Prof. Dr. D. Alfredo Sanz Medel, Prof. Agregado de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Oviedo quien, a través de su dirección, ha contribuido fundamentalmente a mi formación científica a lo largo de estos años.

Mi gratitud a todos los compañeros del Departamento así como a las personas que con su ayuda contribuyeron a la realización de este trabajo, en especial al Dr. D. Jose Luis Nieto Rodríguez, Colaborador Científico del Instituto Rocasolano del C.S.I.C. por la valiosa colaboración prestada en la obtención e interpretación de los espectros de RMN y a la Dra. M^a Concepción Pérez Conde, por su constante cooperación en todo lo referente al trabajo realizado.

A MI PADRE

INDICE

	Página
A. INTRODUCCION GENERAL.....	1
A.I. OBJETO DEL TRABAJO.....	3
A.II. PROPIEDADES QUIMICAS Y ANALITICAS DEL ESTAÑO. 7	7
A.III. REVISION DE LOS METODOS DE DETERMINACION DE ESTAÑO.....	14
A.IV. ASPECTOS GENERALES DEL REACTIVO 8-HIDROXI- QUINOLEINA Y SUS DERIVADOS COMO REACTIVOS ANALITICOS.....	19
 B. PARTE EXPERIMENTAL	
B.I. MEDIOS, METODOLOGIA GENERAL Y TECNICAS EXPERI- MENTALES UTILIZADAS.	
I.1. Aparatos y material	30
I.2. Reactivos	31
I.3. Aspectos fundamentales generales de las técnicas experimentales empleadas.....	32
3.1. Espectrofotometría visible.....	32
3.1.1. Método de las variaciones con- tinuas isomolares.....	34
3.1.2. Método de la relación molar.....	40
3.1.3. Método de las rectas de Asmus.....	48
3.2. Extracción líquido-líquido de que- latos metálicos.....	53

II

	Página
8.II. ESTUDIO DE LA 8-HIDROXIQUINOLEINA COMO REACTIVO PARA LA DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA EXTRACTIVA DEL Sn.....	70
II.1. Condiciones óptimas y características analíticas de la determinación espectrofotométrica del Sn con 8-hidroxiquinoleina.....	73
1.1. Características espectrales.....	73
1.2. Estudio de la influencia del pH sobre la extracción del Sn(IV).....	73
1.3. Efecto de la concentración de ión Cl^-	80
1.4. Efecto de la concentración de reactivo.....	80
1.5. Velocidad de extracción y estabilidad del complejo formado.....	81
1.6. Interferencias.....	82
II.2. Estequiometría del complejo formado en presencia de ión Cl^-	
2.1. Métodos espectrofotométricos clásicos.....	83
2.2. Estudios realizados sobre el complejo precipitado.....	90
II.3. Cálculo de la constante de extracción del sistema.....	106

III

	Página
B.III. ESTUDIO DE LA 5,7 DICLORO-8-HIDROXIQUINO- LEINA COMO REACTIVO PARA LA ESPECTROFOTO- METRIA EXTRACTIVA DEL Sn(IV).....	109
III.1. Estudio de la extracción del Sn(IV) con 5,7 dicloro-8-hidroxiquinolei- na en cloroformo desde diferentes medios ácidos.....	113
1.1. Extracción desde medio sulfúri- co.....	114
1.2. Extracción desde medio perclóri- co.....	116
III.2. Estudio del complejo $Cl_2Ox-Sn(IV)$	121
2.1. Establecimiento de las condicio- nes experimentales óptimas.....	121
2.2. Estequiometría del complejo extraí- do en Cl_3CH	124
2.2.1. Métodos espectrofotométricos.....	124
2.2.2. Método de desplazamiento del equi- librio.....	135
2.2.3. Estudios realizados sobre el com- plejo sólido.....	145
2.3. Características analíticas de la reacción coloreada. Cumplimiento de la ley de Beer. Interferen- cias.....	160

IV

Página

B.IV. EXTRACCION SINERGICA DEL Sn(IV) CON 5,7 DI- CLORO-3-HIDROXIQUINOLEINA Y LIGANDOS MONO- DENTADOS (HALOGENUROS).....	163
IV.1. Estudio preliminar de la formación de complejos de ligandos mixtos., Sn-Cl ₂ OxH-Hal ⁻	173
1.1. Características espectrales de los complejos.....	173
1.1.1. Complejo formado en presencia de Cl ⁻	173
1.1.2. Complejo formado en presencia de SCN ⁻	174
1.1.3. Complejo formado en presencia de Br ⁻	176
1.1.4. Complejo formado en presencia de I ⁻	176
1.2. Influencia de la concentración del halogenuro en la extracción (Efec to Sinérgico).....	178
1.2.1. Influencia de la concentración de Cl ⁻	178
1.2.2. Influencia de la concentración de SCN ⁻	181
1.2.3. Influencia de la concentración de Br ⁻	182
1.2.4. Influencia de la concentración de I ⁻	183

V

	Página
IV.2. Estudio del complejo $\text{Sn(IV)-Cl-Cl}_2\text{OxH...}$	185
2.1. Extracción desde distintos me- dios ácidos.....	187
2.1.1. Extracción desde medio sulfúri- co.....	187
2.1.2. Extracción desde medio perclóri- co.....	189
2.2. Establecimiento de las condiciones experimentales óptimas.....	194
2.3. Estequiometría del complejo $\text{Cl}_2\text{Ox-Cl-Sn(IV)}.....$	197
2.3.1. Métodos espectrofotométricos: determinación de la relación $\text{Sn(IV): Cl}_2\text{OxH}.....$	197
2.3.2. Método de extracción líquido-lí- quido: determinación de la rela- ción $\text{Sn(IV): Cl}_2\text{OxH}.....$	210
2.3.3. Métodos espectrofotométricos: determinación de la relación $\text{Sn(IV):Cl}^-.....$	214
2.3.4. Estudios realizados sobre el com- plejo precipitado.....	225
2.4. Características analíticas de la reacción coloreada.	
2.4.1. Verificación de la ley de Beer....	239

VI

	Página
2.4.2. Estudio de las interferen- cias.....	241
2.4.3. Eliminación de las interferen- cias.....	245
IV.3. Estudio del complejo $\text{Sn(IV)-I-Cl}_2\text{OxH}....$	249
3.1. Establecimiento de las condicio- nes experimentales óptimas.....	252
3.1.1. Extracción desde ClO_4H y efec- to del pH	252
3.1.2. Otras condiciones.....	256
3.2. Estequiometría del complejo $\text{Sn(IV)-I-Cl}_2\text{OxH}.....$	258
3.3. Cumplimiento de la ley de Beer. Sensibilidad y precisión.....	265
 B.V. ESTUDIO DEL COMPUESTO 2-METIL-5,7-DICLORO- 8-HIDROXIQUINOLEINA COMO REACTIVO PARA LA ESPECTROFOTOMETRIA EXTRACTIVA DEL Sn(IV)	 269
V.1. Extracción del Sn(IV) con 2 metil-5,7-di cloroxina en cloroformo.....	271
1.1. Ensayos preliminares.....	271
1.2. Efecto de la adición de ión Cl^-	275
1.3. Condiciones óptimas y características analíticas de la determinación espec trofotométrica del Sn(IV) con 2-me til-5,7-dicloroxina.....	275

VII

Página

1.3.1. Influencia de la concentración de SO_4H_2 sobre la extracción del complejo.....	275
1.3.2. Influencia del pH.....	277
1.3.3. Efecto del tiempo de agitación.....	281
1.3.4. Influencia de la concentración de ión Cl^-	283
1.3.5. Efecto del exceso de reactivo.....	283
1.3.6. Estabilidad del extracto orgánico con el tiempo.....	284
1.3.7. Cumplimiento de la ley de Beer-Lambert.....	284
1.3.8. Interferencias.....	285
V.2. Estequiometría del complejo formado en presencia de ión Cl^-	288
2.1. Métodos espectrofotométricos clásicos.....	288
2.2. Estudios realizados sobre el complejo sólido.....	296
8.VI. DETERMINACION DEL CONTENIDO DE Sn EN LAS FASES ORGANICAS PROCEDENTES DE LA EXTRACCION DE DICHO METAL CON LOS REACTIVOS ESTUDIADOS, MEDIANTE ESPECTROFOTOMETRIA DE A.A. CALCULO DE LOS COEFICIENTES DE REPARTO.....	307
VI.1. Metodología general.....	310
1.1. Optimación de los parámetros experimentales.....	311

VIII

	Página
1.2. Estudio de la influencia de los compuestos presentes en muestras y patrones, sobre la absorción del estaño.....	314
1.3. Análisis del Sn. Método de la curva de calibrado.....	318
VI.2. Determinación cuantitativa del Sn.....	321
2.1. Procedimiento general de extracción.	321
2.2. Tratamiento de las fases orgánicas procedentes de la extracción.....	324
2.3. Determinación del coeficiente de reparto del metal con los reactivos en estudio.....	325
B.VII. APLICACION ANALITICA A LA DETERMINACION DE ESTAÑO EN PLOMO Y ALEACIONES DE BASE PLOMO....	329
VII.1. Elección del reactivo.....	331
VII.2. Análisis de las muestras.....	335
C. CONCLUSIONES.....	343
D. BIBLIOGRAFIA.....	351

A.- INTRODUCCION GENERAL

A.I. OBJETO DEL TRABAJO

El estaño es uno de los primeros metales conocidos por el hombre, siendo junto con el cobre constituyente mayoritario de los broncees, aleación extensamente utilizada en la antigüedad y que dió nombre a un periodo de la prehistoria.

En la actualidad es uno de los metales de mayor importancia industrial. El consumo mundial anual de este metal es del orden de 200.000 toneladas. De este consumo total casi la mitad se usa en la producción de hojalata, el 25% para aleaciones de soldadura, el 15% para aleaciones de metales blancos tal como peltre y para aleaciones de base cobre como el bronce. El restante 10% es para varios usos entre los cuales los productos químicos orgánicos e inorgánicos ocupan una parte importante.

El 80% de la hojalata producida se emplea en la fabricación de latas para las industrias de la alimentación y bebida. Los alimentos enlatados, si se almacenan largos periodos de tiempo pueden disolver algo del estaño de la lámina que cubre el interior de la lata y aunque este estaño disuelto no es tóxico - existen en muchos países normas que especifican los máximos niveles permitidos en alimentos sólidos que son de 100 ppm.

Los compuestos organo-metálicos de estaño han adquirido gran importancia en los últimos años. Estos compuestos presentan dos campos de aplicación diferentes: como estabilizadores de plásticos, particularmente para polivinilcloruro y como biocidas, con una amplia variedad de aplicaciones, tales como pro-

tección de cosechas, preservación de la madera, etc. En estos usos, los compuestos organo-metálicos pueden ponerse en contacto con alimentos y los residuos de las aplicaciones a la agricultura pueden afectar a cuestiones ecológicas.

Dentro del campo de la metalurgia es necesario analizar contenidos cada vez menores de estaño en aleaciones y metales puros.

Es por tanto de gran interés disponer de métodos analíticos satisfactorios particularmente para la determinación de bajas concentraciones de estaño.

Los métodos espectrofotométricos son especialmente adecuados para la determinación de trazas de metales en diversos materiales.

Ya que los métodos espectrofotométricos existentes para determinar estaño, que utilizan reactivos tales como ditiol, fenilfluorona, violeta de pirocatecol y otros, presentan poca selectividad, siendo necesaria una separación preliminar del mismo, se creyó de interés la búsqueda de nuevos reactivos del estaño, más selectivos y sensibles.

El compuesto 8-hidroxiquinoleína, como reactivo para la determinación espectrofotométrica del estaño, ha sido estudiado de forma aislada y totalmente empírica. La introducción de radicales negativos (halógenos) en el núcleo de la 8-hidroxiquinoleína, incrementa de un modo especial la selectividad por dar lugar a reactivos más ácidos que la oxina misma que pueden formar complejos estables en soluciones ácidas; es decir, la utilización de los derivados dihalogenados de la oxina posibilitará la reacción de formación de complejos a pH mas bajos.

El objeto de la investigación que se describe en esta

memoria, consiste en el estudio comparativo del citado reactivo 8-hidroxiquinoleína y los derivados 5,7 dicloro-8-hidroxiquinoleína y 2-metil-5,7-dicloro-8 hidroxiquinoleína, como reactivos para la extracción y determinación espectrofotométrica del metal en la fase orgánica.

En dicho estudio se han considerado los aspectos de sensibilidad analítica (valores de los coeficientes de extinción molar de los complejos correspondientes) y, fundamentalmente, la selectividad comparada de los reactivos en estudio. Ya nos hemos referido anteriormente a la posibilidad de incrementar la selectividad mediante la introducción de radicales que aumenten la acidez del reactivo. Otra vía, que ha dado lugar a una fuerte controversia, es la introducción de radicales que impidan, por cuestiones estéricas, la complejación de determinados metales (introducción del grupo metilo en posición 2 en el anillo de 8-hidroxiquinoleína).

A la luz de estas ideas, se procedió a investigar en primer lugar las características de la extracción del Sn (IV) en función del tipo de reactivo "oxina" empleado. De los tres reactivos la 5,7-dicloro-8-hidroxiquinoleína (dicloroxina) es el más ácido ($pK_1 = 2.9$; $pK_2 = 7.4$) y la 8-hidroxiquinoleína (Oxina) es el más básico ($pK_1 = 5.0$, $pK_2 = 9.6$), ocupando la 2-metil-5,7-dicloroxina una posición intermedia ($pK_1 = 3.7$, $pK_2 = 8.4$). Si solamente este efecto de acidez del reactivo fuera importante, cabría esperar que el complejo formado entre la 2-metil-5,7-dicloroxina y el Sn(IV) tuviese una estabilidad y unas características de extracción en función del pH, intermedias entre las observadas para la oxina y la dicloroxina. Es decir, el controvertido "factor estérico" de dicho reactivo, sería despreciable.

En esta investigación fundamental, se ha estudiado, lógi-

camente, la composición de los complejos formados en cada caso con el Sn(IV) y dicho estudio ha llevado a constatar que existe una gran cantidad de especies químicas extraíbles, dependiendo del pH y demás condiciones de la extracción.

Como consecuencia final de tales estudios, se pretende seleccionar el reactivo más adecuado para poner a punto una nueva determinación espectrofotométrica de trazas de estaño, altamente selectiva y sensible, que pueda ser aplicada con éxito a la resolución de problemas analíticos reales y en particular a la determinación de pequeñas cantidades de estaño en plomo y aleaciones de base plomo.

A. II. PROPIEDADES QUIMICAS Y ANALITICAS DEL ESTAÑO

El estaño (1,2,3,4,5), uno de los primeros metales conocido por el hombre, es un elemento no muy difundido en la naturaleza, siendo el contenido del mismo en la litosfera del orden de 0.004% y las minas que lo contienen en cantidades comerciales son escasas.

El estaño, no se encuentra en la naturaleza como metal. La principal mena del estaño es la "casiterita" SnO_2 . Otros minerales son sulfuros complejos tales como "estannita" $\text{Cu}_2 \text{S} \cdot \text{FeS} \cdot \text{SnS}_2$; "teallita" PbSnS_2 y "cilindrita" $\text{PbSn}_4 \text{FeSb}_2 \text{S}_{14}$, que se encuentran asociados con casiterita y rocas graníticas.

La casiterita se encuentra en filones y en depósitos aluviales de gravas, arenas y arcillas procedentes de la desintegración de rocas que contenían mineral de estaño, siendo generalmente de bajo contenido en el mineral, por lo que es necesario un proceso de concentración y separación de otros minerales pesados que le acompañan, lo que se efectúa mediante flotación y separación magnética. El mineral así concentrado, se pulveriza primero y se calienta después a más de 1.100°C para eliminar eventuales impurezas de arsénico y azufre y por último se reduce con carbón, usualmente antracita, en hornos de reverbero; si el concentrado es de alto contenido en estaño, el metal resultante es de alta pureza, mientras que si el concentrado es de bajo contenido, el estaño resultante tiene muchas impurezas, que deben ser eliminadas por electrolisis. El estaño que queda en escorias y otros materiales es recuperado posteriormente, en plantas de volatilización.

Las propiedades que le confieren su importancia comercial son:

- Su resistencia a los agentes atmosféricos, reaccionando solo a altas temperaturas con el oxígeno para dar óxido.
- Facilidad de adherirse al hierro, acero, cobre y aleaciones de base cobre.
- Su no toxicidad, tanto del metal como de sus compuestos inorgánicos.

Por su inalterabilidad y facilidad de adherirse se utiliza para el revestimiento de otros metales o aleaciones. El principal ejemplo de esto lo constituye la hojalata que es una lámina de acero recubierta por ambas caras de Sn mediante electro-deposición, constituyendo esta su principal aplicación industrial (El 50% del consumo del Sn es para fabricación de hojalata).

Debido a su carencia de toxicidad la hojalata se emplea en un 80% en la industria de la alimentación y bebida ya que con ella se hacen los envases para conservas. El Sn puro se utiliza muy poco. Entre las principales aleaciones del Sn utilizadas en la industria deben mencionarse:

Bronces: aleaciones de Cu y Sn conteniendo Sn entre 5 y 15%. Las proporciones de Cu y Sn son variables según el uso a que se destine la aleación. Todos los bronce son altamente fusibles, duros aunque poco tenaces y de elevado precio. Se emplean en construcciones de campanas, máquinas, monedas, objetos de arte, etc. Hay bronce especiales que se obtienen por adición de pequeñas cantidades de elementos con el fin de modificar alguna de sus propiedades. Entre ellos están los fosforosos, con una mayor resistencia química y los silíceos, excelentes conductores eléctricos.

Aleación de soldadura: aleación de Sn y Pb con un contenido de Sn entre 2 y 70%.

Aleaciones Antifricción: contienen Sn, Sb, Cu y Pb.

Aleaciones de Linotipia: contienen Sb, Sn y Pb.

Peltre: aleación de Sn, Sb y Cu.

Duraluminos: contienen: 95% de Al 3-4% de Cu y porcentajes inferiores al 1% de Mg, Mn y Sn utilizadas, en la industria aeronáutica, carrocerías de automóviles, vagones de ferrocarril etc. caracterizándose por su ligereza unida a su buena resistencia.

El estaño, como es lógico por su posición en la tabla periódica de los elementos, puede formar un gran número de derivados organometálicos.

La importancia de la química metalorgánica se ha incrementado considerablemente durante los últimos años y dentro de este área, los compuestos organometálicos del Sn es una de las ramas más importante.

Las principales aplicaciones de estos compuestos organometálicos del Sn son como estabilizadores del cloruro de polivinilo PVC, frente a ataques fotolíticos y en agricultura debido a que son activos fungicidas. De ahí que actualmente exista un gran interés hacia este tipo de compuestos.

Propiedades químicas generales

El estaño (2,5) de nº atómico 50 y peso atómico 118.69 se encuentra en el grupo IV b del sistema periódico entre el Ge y el Pb, y es un metal poco reactivo. Es plateado, blando, maleable, fácil de trabajar en frío. Es muy maleable a temperatura ordinaria pudiendo reducirse a láminas muy finas de 0.0025 mm de espesor (llamadas papel de estaño), pero es un metal poco dúc-

til.

Aunque a temperatura ambiente es sólido, tiene un punto de fusión bajo y su punto de ebullición es elevado, pudiéndose encontrar, por tanto, en forma líquida en un amplio intervalo de temperaturas.

Existen dos formas alotrópicas: el Sn blanco (α) y el Sn gris (β). La transformación $\beta \rightleftharpoons \alpha$ ocurre a 13°C y mientras la forma β es la ordinaria de un metal, la α se presenta pulverizada. Esta transformación alotrópica se conoce como enfermedad del estaño y afortunadamente solo ocurre bajo condiciones extremas, siendo inhibida por la presencia en el estaño de pequeñas cantidades de Bi, Sb, Pb, Ag y Au.

El Sn gris, cuando se funde se reconvierte en Sn blanco.

El estaño es anfótero y reacciona con ácidos y bases; es relativamente resistente a soluciones próximas a la neutralidad. El sobrevoltaje de hidrógeno en una superficie de estaño es alto, 0.75 V así que el ataque por ácidos y bases es lento a menos que esté presente un agente oxidante que actúe como despolarizador. El agua destilada no ejerce ninguna acción sobre el estaño, por lo que es el medio preferido para prepararlo y almacenarlo.

El SO_4H_2 caliente disuelve el Sn. El NO_3H si está diluido y frío reacciona lentamente pero concentrado y caliente convierte el Sn en óxido hidratado, también llamado ácido metaestannico, insoluble.

Disoluciones de NH_3 y CO_3Na_2 no atacan al Sn, pero los álcalis fuertes, tales como soluciones de NaOH y KOH reaccionan formando estannatos. Estas reacciones son relativamente lentas, haciéndose mucho más rápidas cuando el Sn está finamente pulverizado.

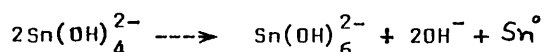
Este proceso se exalta por la presencia de un metal tal como el hierro que forma un par galvánico con el estaño.

La configuración electrónica del Sn en su última capa es $4d^{10} 5s^2 5p^2$; al tener cuatro electrones disponibles para formar enlace será tetravalente en la mayoría de sus compuestos; no obstante, los electrones $5s$ pueden actuar como un par inerte y entonces el Sn actúa como divalente.

Desde este punto de vista, es intermedio entre el Ge y el Pb. En el primero, el estado de valencia (II) es muy poco frecuente, mientras que el Pb solo presenta el estado de valencia (IV) en sus compuestos orgánicos (con muy pocas excepciones). En el caso del estaño los dos estados de valencia son estables y se pasa de un estado a otro con facilidad. Las soluciones de Sn(IV) se reducen a Sn(II) por muchos agentes reductores, principalmente metales tales como antimonio y níquel y las soluciones de Sn(II) son fácilmente oxidadas a Sn(IV) por los oxidantes comunes, incluyendo el aire.

Los potenciales standard de reducción en solución acuosa a 25°C son $E_0 = 0.151$ para el sistema $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ y $E_0 = -0.14$ para el sistema $\text{Sn}^0/\text{Sn}^{2+}$.

En soluciones alcalinas el Sn(IV) es el estado más estable y el Sn(II) en este medio tiende a dismutarse según la reacción.



En soluciones ácidas, el Sn(II) puede existir como el ión Sn^{2+} hidratado, pero el ión Sn^{4+} no existe como tal sino hidrolizado o complejoado (p.e. como SnCl_6^{2-}). Todos los compuestos de Sn tienden a hidrolizarse en soluciones acuosas. Estas soluciones pueden estabilizarse en exceso de álcali o en exceso de ácido.

Las soluciones de sales de Sn(II) son facilmente oxidadas por el aire y se estabilizan añadiendo a la solución Sn metálico o por exclusión total del aire.

En general, el Sn(II) es inestable pero forma complejos con Cl^- y oxalatos. El hidróxido Sn(OH)_2 precipita a pH = 2 aunque es anfótero y se redisuelve en Na OH (pH = 13) para formar estannito.

El óxido hidratado de Sn(IV) (ácido metaestánnico) precipita hacia pH = 0.5 y se redisuelve a pH = 9 dando estannato. El Sn(IV) forma complejos estables con haluros, oxalato y tartrato.

Enlaces en compuestos de Sn(IV)

La química estructural de los compuestos de Sn(IV) (6) reflejan la relativa simplicidad de la configuración electrónica en este estado de oxidación, dominado por disposiciones regulares de los enlaces: Tetraédrica, trigonal bipyramidal y octaédrica. Pueden estabilizarse n^{os} de coordinación superiores (7 u 8) mediante ligandos quelatos, que usualmente contienen oxígenos donadores.

Como Donaldson (7) señaló, los derivados del Sn(IV) pueden considerarse de tres tipos:

- 1.- Compuestos iónicos con el Sn en el estado de oxidación 4 + y configuración electrónica $[\text{Kr}] (4d^{10} 5s^0 5p^0)$.
- 2.- Compuestos covalentes tetraédricos en los cuales el Sn presenta la hibridación Sp^3 .
- 3.- Complejos del Sn(IV) en los cuales también los orbitales 5 d se utilizan en la hibridación.

El enlace en compuestos con n^o de coordinación superior a cuatro ha sido descrito por varios autores.

- 13 -

Donaldson apoya la inclusión de los orbitales 5 d en el enlace y la posibilidad de interacciones $p\pi - d\pi$ significativas en especies organometálicas. También se han citado orbitales moleculares tricentrados basados en orbitales atómicos, para interpretar el enlace coordinado (8).

A.III.- REVISION DE LOS METODOS DE DETERMINACION DE Sn

Dado el interés que como hemos visto presenta el estaño, se han desarrollado gran cantidad de métodos para su determinación analítica (9).

Estos métodos se pueden dividir en métodos clásicos (en los que incluiremos los gravimétricos y volumétricos) y métodos instrumentales entre los que se encuentran: espectrofotometría molecular visible-ultravioleta, espectrofotometría de absorción atómica, espectrofotometría de fluorescencia atómica, espectroscopía y métodos radioquímicos.

En lo que sigue, haremos una revisión de los métodos espectrofotométricos, que constituyen la técnica utilizada en el presente trabajo.

Los métodos espectrofotométricos son notables por su versatilidad, sensibilidad, precisión y sencillez de operación. Ca-

si todos son directos y hay métodos puestos a punto prácticamente para todos los elementos excepto para los gases nobles (10).

El rango de concentraciones que cubre es muy amplio, pudiendo utilizarse tanto para macrocantidades (de 1 a 50%) como para trazas (10^{-3} a $10^{-4}\%$). Por otra parte, los métodos espectrofotométricos se encuentran entre los métodos instrumentales más precisos. Estas características junto con el hecho de que el aparato básico requerido, el espectrofotómetro, suele ser más barato y asequible que otros instrumentos utilizados en Análisis de Trazas, hacen que esta técnica disfrute hoy día de una extraordinaria popularidad y empleo.

Para determinar estaño por métodos espectrofotométricos, la principal dificultad radica en la falta de reactivos selectivos. El primer reactivo analítico utilizado para la determinación fotométrica del estaño fué el tolueno 3,4 ditiol que forma un precipitado rojo con Sn(II). Cuando fué descrito por primera vez por Clark (11) en 1936 era el único reactivo conocido, que producía un complejo coloreado con el estaño y el procedimiento suponía una comparación visual de suspensiones del tiolato. Posteriormente se obtuvieron soluciones coloidales estables añadiendo un agente dispersante tal como el lauril-sulfato de sodio (12) u otros agentes dispersantes comerciales (13). El método del ditiol se ha usado extensamente en la determinación de estaño en alimentos enlatados, prefiriéndose efectuar una separación preliminar del estaño como sulfuro (14) o por destilación del bromuro (15). El método no es muy sensible, - siendo el coeficiente de extinción molar $\epsilon_{530\text{mm}} = 5.8 \times 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Otro reactivo de interés es 2, 3, 7- trihidroxi-9-fenil-6-fluorona (fenilfluorona) que forma con el Sn (IV) un complejo

del tipo Sn R_2 y que fué sugerido por primera vez como reactivo para la determinación de estaño por Luke (16) en 1956. El desarrollo del color se efectúa a pH 3, siendo necesaria la adición de un agente dispersante. El coeficiente de extinción molar es $\epsilon_{530\text{nm}} = 5.6 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Este método es muy poco selectivo, siendo, en muchos casos, necesarias largas separaciones. Luke ha publicado un procedimiento modificado (17) en el cual las interferencias debidas a otros metales se minimizan por desarrollo de color en soluciones más ácidas (pH=1.2). Bajo estas condiciones la velocidad del desarrollo del color y su intensidad se reducen de manera que es necesario un control riguroso de la acidez y del tiempo de desarrollo de color para obtener resultados reproducibles.

Posteriormente Luke (18) publicó los resultados satisfactorios obtenidos en la determinación de contenidos de Sn de 1 a 10% en aleaciones base cobre y base plomo sin separación de ninguna clase. No obstante, en la mayoría de los casos es preferible una separación preliminar del estaño. Otras mejoras al método de Luke son el uso de ácido tartárico en lugar del acetato (19) que elimina varias interferencias, el uso de alcohol polivinílico (20) como agente dispersante en lugar de goma arábiga y la modificación más importante encontrada recientemente (21) consistente en la exaltación del desarrollo del color por la acción catalítica del ión oxalato en presencia de cloruro de cetilpiridinio, ejemplo de reacción sensibilizada por un tensoactivo.

En todos los casos es conveniente realizar una separación preliminar del estaño.

Otro reactivo muy utilizado en la determinación del estaño es el Violeta de Pirocatecol. Forma complejos rojos, solubles en agua, con Sn(IV) y fué propuesto por primera vez como reacti-

vo para la determinación del estaño por Sagakova y Lyubivaya (22), aunque Suk y Malat (23) habían sugerido previamente que el color del complejo podía usarse en la determinación volumétrica de estaño con EDTA. Ross y White (24) publicaron un estudio de la composición de las especies coloreadas, asignando la fórmula SnR_2 a la que se forma en exceso de reactivo, tiene el máximo de absorción a 555 nm y presenta un coeficiente de extinción molar igual a $6.5 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, existiendo otra especie de fórmula Sn_2R . Más recientemente, en un análisis de los espectros de absorción realizado mediante un ordenador, Wakeley y Varga (25) postularon la existencia de tres especies complejas. El complejo SnR_2 es el único de importancia analítica. Ross y White (24) determinaron el estaño con éxito a $\text{pH} = 2.5$ pero encontraron muchas interferencias de metales que no podían eliminarse mediante el uso de los agentes enmascarantes usuales tales como tartrato o EDTA. Propusieron por tanto una separación previa del estaño, siendo la más conveniente la extracción del Sn I_4 en benceno o tolueno. Dagnall y col (26) estudiaron el efecto sensibilizador de varios tensoactivos resultando el bromuro de cetiltrimetilamonio el más satisfactorio.

Otros reactivos utilizados son: Galeína, propuesto por Wood (27) y por Stanton y McDonald (28), Quercitina, usada por primera vez por Liska (29), moderadamente sensible con $\epsilon = 2.6 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, Hematoxilina (30) y Hematina (31).

Se han publicado pocos estudios comparativos de estos reactivos siendo los de mayor interés el de Babko y Karnaukhova (32) y el de Ashton y col. (33).

Todos estos reactivos presentan la característica común de su carencia de selectividad, de modo que su aplicación a la determinación de estaño en materiales complejos requiere una se

peración previa del metal. Los métodos más importantes de separación de pequeñas cantidades de estaño son los siguientes: Destilación en forma de haluro, siguiendo el procedimiento de Scherrer (34) modificado por Onishi y Sandell (35), procedimiento que es complicado de llevar a cabo y falta de reproducibilidad cuando se han de separar cantidades del orden de μg , coprecipitación con MnO_2 (36); extracción en disolvente orgánico, presentando gran interés la extracción del SnI_4 en benceno y tolueno (37) y el cambio iónico, método que se ha utilizado muy poco, aunque se han obtenido recuperaciones completas por absorción del Sn en forma de complejos clorurados desde solución ácida por resinas de cambio iónico tales como Dowex-X8, resina usada por Kojima (38) y por Shimizu (39).

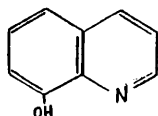
De entre las citadas técnicas, la extracción líquido-líquido con un reactivo que forme un complejo coloreado extraíble a la fase orgánica, tiene la ventaja de que permite obtener una separación del componente deseado de la muestra y su posterior determinación espectrofotométrica directa en la fase no acuosa, ofreciendo además la posibilidad de una mejora en la sensibilidad por un proceso de preconcentración.

A. IV. ASPECTOS GENERALES DEL REACTIVO 8-HIDROXIQUINOLEINA
Y SUS DERIVADOS COMO REACTIVOS ANALITICOS.

El reactivo 8-hidroxiquinoleína (oxina) se empezó a estudiar hacia el año 1925, como precipitante de la mayoría de los cationes metálicos. Los primeros trabajos aparecidos se deben a Hahn (40,41) y a Berg (42-45).

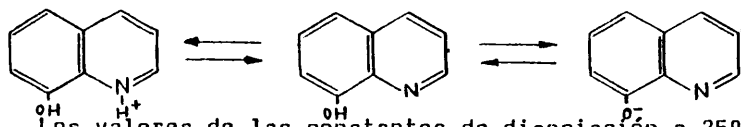
Estos primeros trabajos se enfocaron hacia el estudio del pH óptimo de precipitación de cada metal, con el fin de conseguir separaciones de cationes metálicos controlando el pH. En este sentido se publicaron los trabajos de Goto (46-48) y de Fleck y Ward (49-50).

Este reactivo cuya fórmula desarrollada es



presenta según diversos autores (61) un equilibrio tautómero entre la estructura de fenol y la estructura de quinona, aunque en la mayoría de sus reacciones funciona de acuerdo con la estructura fenólica arriba expuesta.

Es un compuesto anfótero, ácido por su grupo fenólico y básico por su grupo piridina, existiendo en disolución acuosa el siguiente equilibrio:



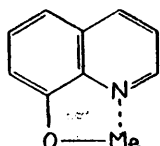
Los valores de las constantes de disociación a 25°C(51) son $pK_1 = 4.69 \pm 0.04$ y $pK_2 = 9.64 \pm 0.02$.

Es un compuesto blanco cristalino, de peso molecular 145.16 y punto de fusión 76°C. Es muy poco soluble en agua,

siendo su solubilidad $4,75 \times 10^{-3}$ moles l^{-1} (51), y muy soluble en la mayoría de los disolventes orgánicos, por ejemplo éteres, alcoholes, hidrocarburos aromáticos y cloroformo. Se disuelve también en ácidos y álcalis.

Es uno de los reactivos más versátil en Química Analítica. Con muchos metales, forma quelatos neutros de carácter orgánico, insolubles en agua, la mayoría de los cuales son solubles en disolventes orgánicos.

En la estructura del reactivo se ve que el grupo hidroxilo está situado, con respecto al átomo de nitrógeno, de tal forma que "atenazan" a los cationes originando un nuevo anillo o ciclo de 5 átomos, en el que el metal está unido por dos puntos (quelatos)



Como se ha dicho, hay dos estructuras posibles: la fenólica y la quinoidea. Como consecuencia, los metales que reaccionan con el reactivo pueden hacerlo de dos maneras, pues el átomo de metal puede formar el enlace coordinado con el átomo de N o con el átomo de oxígeno, dando en ambos casos un anillo de 5 átomos (61).

Los oxinatos son coloreados y pueden determinarse espectrofotométricamente, disueltos en reactivos orgánicos. Algunos presentan fluorescencia y pueden determinar fluorimétricamente e incluso por fosforimetría. Puede aplicarse también fotometría de llama y espectroscopía de absorción atómica a los oxinatos metálicos en fase orgánica. Finalmente, se han utilizado análisis espectrográficos e incluso técnicas electroanalíticas en la fase final de determinación, una vez separado el

oxinato deseado.

Muchos elementos presentan un comportamiento similar con la oxina: es decir, este reactivo es muy poco selectivo. La falta de selectividad es, sin duda, su característica más adversa y la que ha dado lugar a numerosas investigaciones sobre sus derivados (52-55), en busca de mejorar dicha propiedad tan importante en análisis.

Aunque en principio el interés se dirigió hacia las aplicaciones analíticas de este reactivo, en los últimos años se han estudiado otras posibles aplicaciones y se están encontrando nuevos usos en muchos campos, incluyendo biología, patología, zoología, farmacología y bacteriología.

La primera publicación sistemática sobre la extracción de metales con solución clorofórmica de 8-hidroxiquinoleína se debe a Moeller (56). Posteriormente se ha estudiado el reparto de los oxinatos metálicos entre agua y disolventes orgánicos y su dependencia del pH, así como la influencia de la concentración de reactivo y de agentes enmascarantes y sales tales como ClK o INa (57-60).

Así mismo, ha sido extensamente revisada la extracción de la oxina y de los oxinatos metálicos, (61-65 y 51).

En el presente trabajo, se centra el interés en los complejos formados por la oxina con el Sn(IV) .

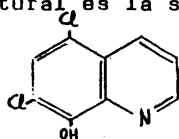
La extracción del oxinato de Sn(IV) ha sido descrita previamente por Gentry y Sherrington (63) quienes publicaron que el Sn(IV) se extrae con solución al 1% de oxina en cloroformo, en el rango de pH de 2.5 a 5.5. En este rango de pH, se extraen también complejos coloreados de muchos otros elementos, tales como Cu , Ni , Fe , Mo , y Al así como U , Th y Zr . Wyatt (66) encontró que extrayendo a pH debajo de 2.5, se mejoraba la calidad de la separación, pero la extracción del Sn(IV) no llegaba a ser cuantitativa. Wakamatsu (67) (en su método utilizó -

la oxina para la determinación del estaño, después de separarla coprecipitando con MnO_2 y extrayendo con metilisobutilcetona. Eberle y Lerner (68) establecieron que el oxinato de $Sn(IV)$ no se extrae de soluciones sulfúricas con cloroformo, pero si se extrae a partir de $pH = 0.85$ si en el medio se encuentran presentes cantidades considerables de cloruros. Estos autores estudiaron el rango de pH comprendido entre 0.68 y 1.60.

El estudio de la referida bibliografía, demuestra que la extracción del $Sn(IV)$ con oxina en ausencia de ión Cl^- y en su presencia, presenta peculiaridades y diferencias importantes, tanto desde el punto de vista analítico como desde el punto de vista puramente químico. Esto nos llevó a iniciar nuestro trabajo, tratando de repetir tales estudios y de esclarecer el papel y las consecuencias analíticas de la presencia de cloruros en la extracción del $Sn(IV)$ con una disolución de oxina en cloroformo.

En la búsqueda de nuevos reactivos de Sn más selectivos que la oxina, se eligió para su estudio, el derivado 5,7 dicloroxina. Es un compuesto blanco cristalino de peso molecular 214.05. Los valores de las constantes de disociación a $25^\circ C$ (69) son $pK_1 = 2.9$ y $pK_2 = 7.4$.

Su fórmula estructural es la siguiente:



Es bien conocido el hecho que la sustitución de los átomos de hidrógeno en el núcleo de la oxina por radicales negativos tales como halogenuros, puede dar lugar a reactivos más selectivos, debido a la exaltación del carácter ácido de la molécula orgánica. Varios de estos derivados se han usado para la deter-

minación gravimétrica y espectrofotométrica de cationes (61). En particular el derivado 5,7 dibromoxina se ha utilizado para la separación analítica y determinación espectrofotométrica de estaño (70, 71).

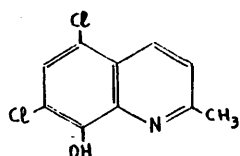
En un trabajo previo (72), en el que se estudiaron cinco derivados de dihalogenados de la oxina como reactivos del Nb (V), se mostró que el Sn(IV) también se extraía con un exceso del dicloroderivado en cloroformo, desde un medio ClH 2M. Esta acidez difiere considerablemente del valor dado por Ruff (70) y Matsuo y col. (71), usando 5,7 dibromoxina y por tanto dará lugar a una mayor selectividad de la reacción, ya que en un medio fuertemente ácido, se minimiza la tendencia a formar los complejos metálicos más débiles, ya que la ionización del reactivo está virtualmente suprimida.

Este hecho, junto con la mejor solubilidad del dicloroderivado en cloroformo (72), nos indujo a estudiar la 5,7 dicloroxina como reactivo para la extracción de Sn(IV).

Otro camino, ya clásico, para incrementar la selectividad de la oxina frente a determinados cationes, consiste en introducir grupos metilo en la posición 2 del núcleo, lo que, según algunos autores (52), introduce un "factor estérico" al que se atribuye la menor reaccionabilidad del reactivo metilado, aunque dicho efecto estérico es hoy contestado por diversos autores. Así la 2-metil-8-hidroxiquinoleína o hidroxiquinaldina, estudiada por Merrit y Walker (73), a diferencia de los otros derivados metilados isómeros, es menos reactiva que la oxina.

Por otra parte, como comentamos anteriormente, la introducción de radicales negativos en el núcleo de la oxina, da lugar a una exaltación del carácter ácido de la molécula orgánica, con el consiguiente aumento de selectividad del reactivo resultante.

Estos precedentes nos indujeron a estudiar también el reactivo 2-metil-5,7-dicloro-8-hidroxiquinoleína cuya fórmula estructural es



como reactivo del Sn(IV), con el fin de observar el efecto conjunto que el grupo metilo en posición 2 y la presencia de dos cloruros en posición 5,7 pueden ejercer sobre su comportamiento con el ión Sn(IV). Así el estudio general de la reaccionabilidad del reactivo 2-metil-5,7-dicloro-8-hidroxiquinoleína, realizado por los autores Izquierdo y Lacort (74) ha mostrado que dicho reactivo - presenta una falta de selectividad semejante a la oxina.

Por otra parte, la 2-metil-5,7-dicloroxina, de manera análoga a otros derivados halogenados de la oxina, presenta una amplia acción bactericida utilizada en diversos preparados farmacéuticos. En consecuencia se halla disponible en el comercio.

B.- PARTE EXPERIMENTAL

**B.I.- MEDIOS, METODOLOGIA GENERAL Y TECNICAS EXPERIMENTALES
UTILIZADAS**

1.1. APARATOS Y MATERIAL

- Espectrofotómetro manual de haz sencillo, Beckman DU. modelo 2.400.
- Espectrofotómetro registrador de doble haz "Beckman" OK-2A
- pH-metro "Metrohm-Herisau". Modelo E-516.
- Electrodo combinado vidrio calomelanos, "Metrohm" Modelo UX-120.
- Espectrofotómetro de Absorción Atómica Perkin-Elmer modelo 303 equipado con mechero "Premix", llama de aire/acetileno y registrador automático.
- Lámpara de descarga sin electrodos de estaño, para el uso de la cual se acopla al aparato el módulo EDL Power Supply Perkin-Elmer modelo 040-0370 de 220v, 50/60 Hz.
- Lámpara de cátodo hueco de estaño.
- Bureta automática "Protón" de 5 ml.
- Pipetas de doble enrase y de vertido de 10,5,2,1,0,5 y 0,1 ml
- Matraces aforados de 1000, 500, 250, 100, 50, 10 y 5 ml.
- Cubetas espectrofotométricas de vidrio y de cuarzo de 10 mm de paso óptico.
- Placas de sílica gel Merck F-254 con aditivo de fluorescencia de 0.25 mm de espesor.
- Motores de aplicación magnética "Metrohm" y "Cenco".

- Placas filtrantes.
- Embudos de separación de 100 ml con llave de teflon.

I.2.- REACTIVOS

- Disolución patrón de reserva de Sn(IV) de 1000 ppm, obtenida por pesada de 0.2500 g. de estaño metálico (Merck) y disuelto con 12.5 ml de ácido sulfúrico concentrado, calentando durante 1 hora. A la solución transparente se le adicionan 37.5 ml de SO_4H_2 conc. para evitar la hidrólisis y se afora hasta 250 cc. con agua bidestilada. Su concentración se contrastó mediante análisis gravimétrico (75).
- Disoluciones de Sn(IV) de 100, 50 y 20 ppm. obtenidos por dilución de la solución patrón y preparadas en el momento de su utilización.
- 8-Hidroxiquinoleína (Merck).
- 5,7 Dicloro-8-hidroxiquinoleína (Fluka y Aldrich).
- 2 metil-5,7-dicloro-8-hidroxiquinoleína (Troponwerke).
- Cloroformo (Riedel de Haën).
- Sales u óxidos de distintos metales, todos ellos de calidad R.A.
- Reactivos inorgánicos y orgánicos de calidad R.A. empleados para la preparación de soluciones reguladoras (ClO_4H , NaOH , monocloroacético, urotropina etc...).
- Ácidos de distinta naturaleza: clorhídrico, nítrico, sulfúrico, fosfórico, tartárico, etc..., todos ellos de calidad R.A.
- Disolventes orgánicos (acetona, etanol, metanol etc...) de calidad R.A.

- Distintos agentes complejantes y oxidantes (EDTA), FNa, nitrato sódico) de calidad R.A.

I.3.- ASPECTOS FUNDAMENTALES DE LAS TECNICAS EXPERIMENTALES EMPLEADAS

3.1.- Espectrofotometría Visible-U.V.: Bases y Metodología

Como es sabido, la espectrofotometría de absorción visible se basa en la absorción por las moléculas de un fotón de energía, produciéndose, por consiguiente, el correspondiente estado excitado de las mismas. La energía radiante captada, origina cambios en la energía electrónica de sus orbitales moleculares, así como en la de los niveles vibracionales y rotacionales.

Los electrones que se excitan son los llamados de valencia, en general electrones deslocalizados, fácilmente excitables, como son los de dobles enlaces ó de anillos aromáticos.

En la espectrofotometría molecular visible-UV se mide por lo tanto la absorción de energía radiante que sufre un rayo luminoso al atravesar una disolución.

La relación entre la intensidad de luz incidente y transmitida fué investigada por Lambert-Bouguer en función del espesor del medio que atraviesa la luz y por Beer con respecto a la concentración de la especie coloreada presente en la disolución; la combinación de ambas leyes da como resultado la siguiente expresión.

$$- \log I/I_0 = \epsilon lc \quad \text{ó bien} \quad \text{Abs} = \epsilon lc$$

I = Intensidad de la luz transmitida.

I₀ = Intensidad de la luz incidente

l = Espesor de la célula por la que atraviesa la luz (paso óptico).

C= Concentración.

- $\log I/I_0$ = Absorbancia.

ϵ = Coeficiente de extinción molar (parámetro constante característico del compuesto coloreado que se determine).

Esta sencilla relación: $Abs = \epsilon lc$, constituye la bien conocida ley de Beer-Lambert que fundamenta la aplicación de la espectrofotometría visible al análisis cuantitativo. Basta realizar una "línea de calibrado" $Abs = f(conc)$ a partir de soluciones patrón en condiciones experimentales bien conocidas y referir a dicha "línea de calibrado" las absorbancias en las mismas condiciones de soluciones desconocidas para determinar su concentración.

En el presente trabajo se ha empleado la espectrofotometría visible en orden al establecimiento de:

- 1.- Las condiciones de formación de nuevos complejos coloreados como son: condiciones óptimas de pH, tiempos de formación y extracción, exceso de reactivo, estabilidad del complejo etc.
- 2.- La relación estequiométrica metal/ligando (es decir, fórmulas estequiométricas) para los complejos estudiados.
- 3.- Análisis de las muestras.

Los métodos utilizados para establecer las correspondientes fórmulas estequiométricas han sido:

- a) Método de las variaciones continuas isomolares.
- b) Método de la relación molar.
- c) Método de las rectas de Asmus.
- d) Método de Edmons y Birnbaum

3.1.1. Método de las variaciones continuas isomolares.

Este método es uno de los más ampliamente utilizados para determinar la composición de un complejo metálico soluble. Aunque se conoce desde 1910 (76) fué Job en 1928 (77) quien primero lo aplicó a complejos de relación 1:1. Posteriormente Vosburg y Cooper (78) lo trataron en gran detalle demostrando que el método es aplicable también a sistemas en los que la relación metal ligando es distinta de 1.

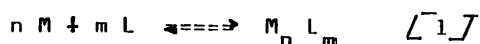
Este método, según demostraron Irving y col. (79) puede extenderse a sistemas de dos fases supuesto que el complejo que se investiga no tiene carga y puede extraerse en un disolvente no miscible con el agua.

Haremos previamente un breve resumen del procedimiento de Job para facilitar la discusión posterior referente a su extensión a sistemas de dos fases.

Se preparan mezclas de M (metal) y L (ligando) en varias proporciones y que cumplan todas la condición de que la concentración total de los dos componentes permanezca constante $C_T = C_M + C_L = \text{cte.}$ Se mide para cada mezcla una propiedad del complejo que en este caso es su absorbancia y de esta se resta la correspondiente al reactivo y al metal libres suponiendo que no ha tenido lugar la complejación. La diferencia recibe el nombre de ordenada de Job A_j .

Representando A_j frente a la fracción molar de metal (X) se obtendrá una curva que presenta un máximo a partir del cual se puede calcular la composición del complejo.

El fundamento matemático de este método es el siguiente: Consideremos el sistema



en que el complejo M_nL_m es coloreado y M y L pueden ser coloreados o no (siempre que absorban a longitudes de onda sensiblemente diferenciadas de la óptima del complejo) y llamemos α al grado de formación del complejo igual a $\frac{[M_nL_m]}{C_T}$.

	Conc. M	Conc. L	Conc. M_nL_m
a) Si no hay reacción	XC_T	$(1-X)C_T$	0
b) Concentraciones en el equilibrio si hay reacción	$(X-n\alpha)C_T$	$(1-X-m\alpha)C_T$	αC_T

La expresión de la constante de formación será:

$$\beta = \frac{[M_nL_m]}{[M]^n [L]^m} = \frac{\alpha C_T}{(X-n\alpha)C_T^n (1-X-m\alpha)C_T^m} \quad [2]$$

El valor de la absorbancia (u "ordenada de Job") A_j viene dado por

$$A_j = \epsilon_M(X-n\alpha)C_T + \epsilon_L(1-X-m\alpha)C_T + \epsilon_{M_nL_m}\alpha C_T \quad [3]$$

$$= \frac{\epsilon_M XC_T + \epsilon_L(1-X)C_T}{K \propto C_T} = (\epsilon_{M_nL_m} - n\epsilon_M - m\epsilon_L)\alpha C_T =$$

$$\text{Si } A_j = \text{cte. } \alpha \text{ cuando } \frac{\partial A_j}{\partial X} = 0 \implies \frac{\partial \alpha}{\partial X} = 0$$

Siendo $\epsilon_{M_nL_m}$, ϵ_M y ϵ_L los coeficientes de extinción molar correspondientes a las especies M_nL_m , M y L respectivamente y suponiendo un paso óptico de luz de 1 cm.

A partir de esta expresión de A_j , se puede deducir que - cuanto mayor sea la diferencia entre $\epsilon_{M_nL_m}$ y ϵ_M y ϵ_L a la longitud de onda óptima, tanto más precisa será la medición de la absorbancia del sistema (blancos muy bajos).

A partir de la expresión [2], tendremos:

$$\alpha C_T = \beta \int (X-n\alpha) C_T^n \int (1-X-m\alpha) C_T^m$$

Como de la [3] se obtiene que:

$\frac{A_j}{K} = \alpha C_T$, sustituyendo en la expresión anterior resulta

$$\frac{A_j}{K} = \beta \int (X-n\alpha) C_T^n \int (1-X-m\alpha) C_T^m \quad [4]$$

Esta ecuación [4] representa la función matemática del método.

Diferenciando esta expresión con respecto a X se obtiene

$$\frac{\partial A_j}{\partial X} = K \beta C_T^{n+m} \frac{\partial}{\partial X} \left[(X-n\alpha)^n (1-X-m\alpha)^m \right]$$

Imponiendo la condición de $\frac{\partial A_j}{\partial X} = 0$ (necesaria para que la función presente un máximo o un mínimo) resulta:

$$K \beta C_T^{n+m} \frac{\partial}{\partial X} \int (X-n\alpha)^n \int (1-X-m\alpha)^m = 0$$

$$K \beta C_T^{n+m} \left[(X-n\alpha)^n m(1-X-m\alpha)^{m-1} \left(-1-m \frac{\partial \alpha}{\partial X}\right) + (1-X-m\alpha)^m n (X-n\alpha)^{n-1} \left(1-n \frac{\partial \alpha}{\partial X}\right) \right] = 0$$

$$\text{En el máximo(ó mínimo) } \frac{\partial A_j}{\partial X} \equiv \frac{\partial \alpha}{\partial X} = 0$$

operando queda:

$$(X-n\alpha)^n m(1-X-m\alpha)^{m-1} = (1-X-m\alpha)^m n (X-n\alpha)^{n-1}$$

$$(X-n\alpha)^m = n (1-X-m\alpha)$$

$$mX + nX = n$$

$$X = \frac{n}{m+n} \quad [5]$$

Por lo tanto al representar A_j frente a X (ecuación [4])

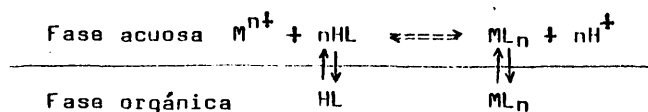
se obtiene una curva que presenta un máximo o un mínimo, cuya -
abcisa está relacionada con la estequiometría del complejo por -
la expresión [5]:

Si el complejo está muy disociado no se obtiene un máximo agudo, sino que es achatado, ya que al no existir en el punto estequiométrico exceso de ligando ni exceso de catión, no se desplazará el equilibrio del sistema [1] totalmente hacia la derecha, obteniéndose por lo tanto, una concentración de complejo menor que la esperada en teoría; en este caso para calcular la relación $\frac{n}{n+m}$ se trazan las tangentes a los dos tramos rectos de la curva, en donde la disociación se ha suprimido al existir exceso de uno de los reactivos, siendo el punto de corte de las dos tangentes trazadas, el valor de la abcisa que nos da la relación metal/ligando.

Este método es igualmente válido si se forma más de un complejo, siempre que existan unas diferencias suficientemente elevadas entre las longitudes de onda característica de cada uno de ellos, así como entre las correspondientes constantes de estabilidad, de los complejos.

Así mismo, veremos que es posible la aplicación de este método a sistemas de dos fases inmiscibles (79).

Consideremos un reactivo HL, capaz de repartirse entre dos fases, una acuosa y otra orgánica y que reacciona con un catión metálico M, dando el complejo ML_n , neutro, que se extrae en la capa orgánica. Cuando se alcanza el equilibrio, se puede representar el sistema con el siguiente diagrama.



Los coeficientes de reparto del reactivo D_R y del complejo D_C se definen de la siguiente forma

$$D_R = \frac{[HL]_o}{[HL]} \quad D_C = \frac{[ML_n]_o}{[ML_n]}$$

donde el subíndice o se refiere a la fase orgánica.

Se supone el sistema como un todo, conteniendo XC_T moles de metal $(1-X)C_T$ moles de reactivo, HL, el cual es el ácido conjugado del ligando, L^- .

Para simplificar postulamos que las dos fases son completamente inmiscibles y que sus volúmenes son iguales.

Supuesto que no hay complejos intermedios tales como ML_j ($j \neq n$) o especies más complejas, tales como $H_nM_mL_l$ y sus productos de hidrólisis, la concentración de equilibrio, en fase acuosa, del único complejo que se puede extraer en la fase orgánica ML_n , será αC_T , siendo α el grado de formación del complejo. En el equilibrio de extracción la concentración del mismo en la fase orgánica será por tanto $[ML_n]_o = \alpha C_T D_C$.

Haciendo un balance de masa, obtenemos las siguientes ecuaciones:

$$XC_T = [M^{n+}] + [ML_n] + [ML_n]_o \quad [5]$$

$$y (1-X)C_T = [HL] + [HL]_o + n [ML_n] + n [ML_n]_o \quad [6]$$

$$\text{de donde } [M^{n+}] = XC_T - \alpha C_T (1 + D_C) \quad [7]$$

$$y \quad [HL] = \frac{(1-X)C_T - n\alpha C_T(1 + D_C)}{1 + D_R} \quad [8]$$

Si la constante del equilibrio de la reacción que tiene lugar en fase acuosa se define por:

$$K = \frac{[ML_n] [H^+]^n}{[M^{n+}] [HL]^n} \quad [9]$$

sustituyendo $[ML_n] = \alpha C_T$ y los valores de $[M^{n+}]$ y $[HL]$ de las ecuaciones [7] y [8] se obtiene

$$K = \frac{\alpha C_T (1 + D_R)^n [H^+]^n}{[X C_T - \alpha C_T (1 + D_C)] [C_T (1 - X) C_T - n \alpha C_T (1 + D_C)]^n} \quad [10]$$

Tomando logaritmos y diferenciando se obtiene

$$\left(\frac{\partial \log K}{\partial X} \right)_{pH} = 0 = \frac{d\alpha}{dX} \left\{ \frac{1}{\alpha} + \frac{(1 + D_C)}{X - \alpha(1 + D_C)} + \frac{n^2 (1 + D_C)}{1 - X - n\alpha(1 + D_C)} - \frac{1}{X - \alpha(1 + D_C)} + \frac{n}{1 - X - n\alpha(1 + D_C)} \right\} \quad [11]$$

Si A_j es la absorbancia del complejo ML_n en una lámina de fase orgánica de 1 cm de espesor, entonces

$$A_j = [ML_n]_0 \epsilon_{ML_n} = \alpha C_T D_C \epsilon_{ML_n} \quad [12]$$

$$\frac{dA_j}{dX} = C_T D_C \epsilon_{ML_n} \frac{d\alpha}{dX} \quad [13]$$

El máximo de absorbancia cuando $\frac{dA_j}{dX} = 0$

y por tanto $\frac{d\alpha}{dX} = 0$

Sustituyendo esta condición en la ecuación [11] se obtiene

$$X = -\frac{1}{1+n} \quad \text{ó} \quad n = -\frac{1-X}{X}$$

quedando así demostrado que el método de Job es aplicable a sistemas de dos fases.

A partir de los datos experimentales obtenidos en este método, además de la fórmula estequiométrica del complejo, se puede deducir el grado de disociación del sistema, así como la constante aparente de formación o de disociación del mismo.

El valor del "grado de disociación", α , se obtiene de la curva experimental correspondiente, mediante la relación:

$$\alpha = \frac{A_m - A_s}{A_m}$$

siendo: A_m el valor de la absorbancia obtenido al extrapolar las dos ramas rectas de la curva, este valor correspondería al que se obtendría teóricamente si la disociación del complejo fuera nula.

A_s = Absorbancia máxima obtenida experimentalmente.

A partir del grado de disociación se puede calcular la constante condicional de inestabilidad del complejo. En efecto, aplicando de nuevo al equilibrio [1] la ley de acción de masas

$$K = \frac{[\alpha^n C_0]^n [\alpha^n C_0]^m}{[C_0(1 - \alpha)]}$$

siendo C_0 la concentración del complejo, sin tener en cuenta la disociación ($C_0 = C_M/n = C_L/m$).

Es aconsejable calcular diversos valores de esta constante condicional por el método de las variaciones continuas, para distintos valores de la Conc. total ($C_T = C_M + C_L$) del sistema.

3.1.2.- Método de la Relación molar

Este método fue propuesto por Joe y col. (80) en 1924. La realización práctica del mismo consiste en ir variando la concen-

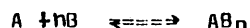
tración del metal o de ligando (de M o de L) manteniendo fija la del otro componente (L ó M respectivamente).

Una vez preparadas ambas series se mide su absorbancia y se representa dicho valor frente a la relación C_M/C_L ó C_L/C_M según sea L ó M la concentración que se mantiene constante.

En esta representación se puede observar un punto en el que existe un cambio brusco de pendiente, salvo en el caso particular que $\epsilon_{ML} = \epsilon_M + \epsilon_L$ (en cuyo caso se obtendrá una recta). Este punto, que corresponde a la máxima concentración de complejo que se puede formar para unas concentraciones dadas de M y L, coincidirá con la relación estequiométrica del sistema siempre que el complejo esté poco dissociado; en el caso que tenga una constante aparente de disociación alta, el punto estequiométrico que corresponde a la relación metal/ligando ó ligando/metal (según la serie representada) se obtiene por extrapolación de los dos tramos rectos de la curva hasta alcanzar el punto de intersección de ambas ramas.

Un estudio teórico del método fué realizado por Marcus(81), el cual demostró matemáticamente la relación existente entre el punto de corte de las asíntotas a la función representada y la estequiometría del complejo.

Supongamos la reacción



La constante de formación, β_n , de dicho sistema será:

$$\beta_n = \frac{[AB_n]}{[A][B]^n} \quad [1]$$

La concentración total de metal, C_A , se mantiene constante y la de ligando, C_B , se va variando en la serie de experimentos

a realizar, de modo que la relación molar $X = \frac{C_B}{C_A}$ sea la variable independiente.

Haciendo un balance de materia

$$C_A = [A] + [AB_n] = [A] + [A] \beta_n [B]^n = [A] (1 + \beta_n [B]^n) \quad [2]$$

$$\begin{aligned} C_B &= [B] + n[AB_n] = [B] + n[A] \beta_n [B]^n = \\ &= [B] + n \frac{C_A}{1 + \beta_n [B]^n} \beta_n [B]^n \end{aligned} \quad [3]$$

La absorbancia total de la mezcla, E , vendrá dada por la siguiente expresión

$$E = \epsilon_A [A] + \epsilon_B [B] + \epsilon_{AB_n} [AB_n] \quad [4]$$

dividiendo todos los términos de [4] por C_A se obtiene

$$y = \frac{E}{C_A} = \frac{\epsilon_A [A]}{C_A} + \frac{\epsilon_B [B]}{C_A} + \frac{\epsilon_{AB_n} [AB_n]}{C_A} \quad [5]$$

sustituyendo $[A]$ por su valor obtenido en [2], $[B]$ por su valor obtenido en [3] y $[AB_n]$ por su valor obtenido de [2] de la forma siguiente

$$[AB_n] = C_A - [A] = C_A - \frac{C_A}{1 + \beta_n [B]^n}$$

resulta

$$\begin{aligned} y &= \epsilon_A \frac{C_A}{1 + \beta_n [B]^n} \cdot \frac{1}{C_A} + \epsilon_B \left([B] - n \frac{C_A \beta_n [B]^n}{1 + \beta_n [B]^n} \right) \frac{1}{C_A} + \\ &+ \epsilon_{AB_n} \left(C_A - \frac{C_A}{1 + \beta_n [B]^n} \right) \frac{1}{C_A} \end{aligned}$$

operando y llamando $X = \frac{C_B}{C_A}$ resulta la siguiente ecuación:

$$y = \epsilon_B X + \frac{\epsilon_A + (\epsilon_{AB_n} - n \epsilon_B) \beta_n [B]^n}{1 + \beta_n [B]^n} \quad [6]$$

Esta ecuación es la función matemática del método.

La dependencia de X con $\angle B$ se obtiene dividiendo la ecuación [3] por C_A

$$x = \frac{\angle B}{C_A} + \frac{n \beta_n \angle B^n}{1 + \beta_n \angle B^n} \quad [7]$$

La ecuación de la asíntota a la curva [6] cuando $X \rightarrow \infty$ (según [7] cuando $X \rightarrow \infty$ $\angle B \rightarrow \infty$) será

$$Y = \xi_B X + (\xi_{ABn} - n \xi_B) \quad [8]$$

La otra asíntota será la tangente a la curva [6] en el punto $X = 0$ (según [7] cuando $X = 0$ $\angle B = 0$) que viene dada por la expresión:

$$Y = m X + n \quad [9]$$

siendo n el punto de corte de la curva [6] con el eje de ordenadas y m la derivada de la función particularizada para $X = 0$.

$$n = \xi_A \quad m = \left. \frac{dy}{dx} \right|_{x=0}$$

$$\frac{dy}{dX} = \xi_B + \frac{d}{dX} \frac{\angle B + (\xi_{ABn} - n \xi_B) \beta_n \angle B^n}{1 + \beta_n \angle B^n}$$

$$\frac{dy}{dX} = \xi_B + \frac{d\alpha}{dX} \quad \text{siendo } \alpha = \frac{\angle B + (\xi_{ABn} - n \xi_B) \beta_n \angle B^n}{1 + \beta_n \angle B^n}$$

$\frac{d\alpha}{dX}$ se descompone como a continuación se indica

$$\frac{d\alpha}{dX} = \frac{d\alpha}{d\angle B} \cdot \frac{d\angle B}{dX} \quad \text{Por lo tanto } \frac{dy}{dX} = \xi_B + \frac{d\alpha}{d\angle B} \cdot \frac{d\angle B}{dX} \quad [10]$$

Se calcula previamente $\frac{d\alpha}{d\angle B}$:

$$\frac{d}{d\angle B} \frac{\angle B + (\xi_{ABn} - n \xi_B) \beta_n \angle B^n}{1 + \beta_n \angle B^n}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{n(\xi_{ABn} - n\xi_B) \beta_n \bar{L}^B J^{n-1} (1 + \beta_n \bar{L}^B J^n)}{\bar{L}^{-1} + \beta_n \bar{L}^B J^n J^2} \\
 &- \frac{\bar{L} \xi_A + (\xi_{ABn} - n\xi_B) \beta_n \bar{L}^B J^n J_n \bar{L}^B J^{n-1} \beta_n}{\bar{L}^{-1} + \beta_n \bar{L}^B J^n J^2} \\
 &\frac{d\alpha}{d\bar{L}^B J} = \frac{n(\xi_{ABn} - n\xi_B) \beta_n \bar{L}^B J^{n-1}}{1 + \beta_n \bar{L}^B J^n} \\
 &- \frac{\bar{L} \xi_A + (\xi_{ABn} - n\xi_B) \beta_n \bar{L}^B J^n J_n \bar{L}^B J^{n-1} \beta_n}{\bar{L}^{-1} + \beta_n \bar{L}^B J^n J^2} \quad [11]
 \end{aligned}$$

La $\frac{d\bar{L}^B J}{dX}$ se obtiene derivando respecto a X la ecuación [7]:

$$\begin{aligned}
 1 &= \frac{1}{C_A} \frac{d\bar{L}^B J}{dX} + \\
 &n^2 \beta_n \bar{L}^B J^{n-1} \frac{d\bar{L}^B J}{dX} (1 + \beta_n \bar{L}^B J^n) - n^2 \beta_n^2 \bar{L}^B J^{2n-1} \frac{d\bar{L}^B J}{dX} \\
 &+ \frac{\bar{L}^{-1} + \beta_n \bar{L}^B J^n J^2}{C_A}
 \end{aligned}$$

multiplicando los dos miembros por $\bar{L}^{-1} + \beta_n \bar{L}^B J^n J^2$ y sacando factor común $\frac{d\bar{L}^B J}{dX}$ se obtiene

$$\frac{d\bar{L}^B J}{dX} = \frac{\bar{L}^{-1} + \beta_n \bar{L}^B J^n J^2}{\bar{L}^{-1} + \beta_n \bar{L}^B J^n J^2 + n^2 \beta_n \bar{L}^B J^{n-1} C_A} \quad [12]$$

Sustituyendo [11] y [12] en [10] y operando se obtiene

$$\frac{dy}{dX} = \frac{(\xi_{ABn} - n\xi_B - \xi_A) n \beta_n \bar{L}^B J^{n-1} C_A}{\bar{L}^{-1} + \beta_n \bar{L}^B J^n J^2 + C_A n^2 \beta_n \bar{L}^B J^{n-1}} + \xi_B \quad [13]$$

Esta derivada particularizada para $X = 0$ toma distintos valores según sea $n = 1$ ó $n > 1$

Para $n = 1$ y $X = 0$ esta derivada toma el valor

$$m = \frac{dy}{dX} = \frac{(\varepsilon_{ABn} - \varepsilon_B - \varepsilon_A) \beta_1 c_A}{1 + c_A \beta_1} + \varepsilon_B$$

Sustituyendo los valores de m y de n en la ecuación de la tangente [9], queda

$$y = \frac{(\varepsilon_{ABn} - \varepsilon_B - \varepsilon_A) \beta_1 c_A}{1 + c_A \beta_1} + \varepsilon_B) X + \varepsilon_A \quad [14]$$

El punto de corte de las dos rectas representadas por las ecuaciones [8] y [14] será:

$$X_{\text{corte}} = 1 + \frac{1}{\beta_1 c_A} \quad [15]$$

Ver Fig. 1

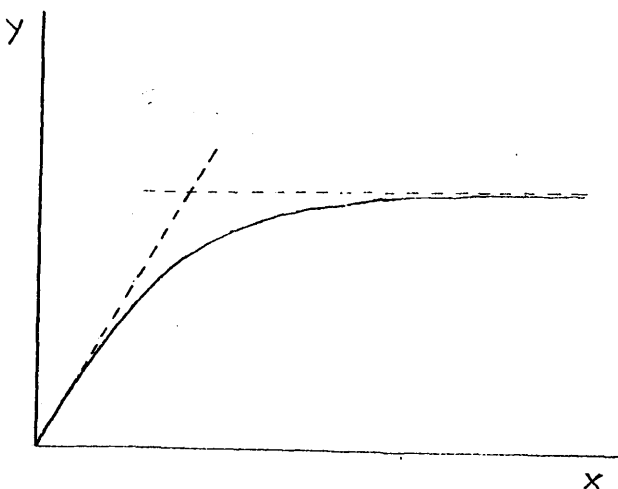


Fig. 1

Podemos observar que el punto de intersección está desplazado positivamente de la posición esperada, $X_{\text{corte}} = 1$, por una cantidad que solamente es despreciable si $\beta_1 \gg \frac{1}{C_A}$

Para $n = 2$ ó mayor, la expresión [13] particularizada para $X = 0$, resulta

$$m = -\frac{dy}{dx} = \xi_B$$

Por lo tanto, la expresión de la tangente a la curva en dicho punto será:

$$y = \xi_B x + \xi_A$$

La pendiente de esta recta es ξ_B , valor que coincide con la pendiente de la asíntota \bar{L}_B , por lo tanto ambas rectas son paralelas. (Ver Fig. 2-A) En este caso la curva tendrá necesariamente un punto de inflexión, determinándose la relación $\frac{C_B}{C_A}$ correspondiente a la estequiometría del complejo, mediante el punto de corte entre la asíntota a la curva \bar{L}_B para $X \rightarrow \infty$, con la tangente en el punto de inflexión (Fig. 2-B)

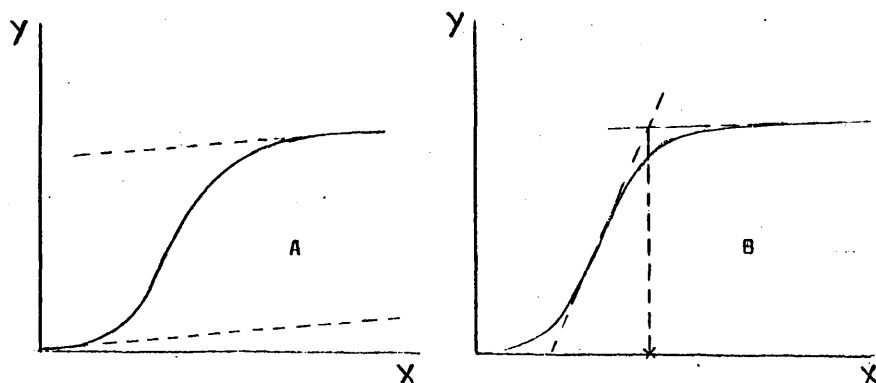


Fig.2

Calculado matemáticamente este punto de inflexión para $n = 2$, resulta

$$X_{\text{corte}} = 2 + \frac{\sqrt{3}}{C_A \sqrt{\beta_2}} \quad [16]$$

igualmente desplazado de forma positiva con respecto a la posición esperada ($X_{\text{corte}} = 2$) a no ser que $\beta_2 \gg \frac{3}{C_A}$.

Cuando $n \geq 3$ el punto de corte no se puede calcular fácilmente, determinándose una expresión aproximada que tiene la siguiente forma:

$$X_{\text{corte}} (n \geq 3) = n + \frac{\left[\left(\frac{n-1}{n+1} \right)^{\frac{1-n}{2n}} \cdot \frac{[1 + (n^2 - 1)^{1/2}]}{n} \right]}{C_A \beta_m^{1/n}}$$

Si los complejos que se estudian están muy disociados, el punto de corte, como acabamos de demostrar, está desplazado de la posición estequiométrica. Es importante tener esto en cuenta pues de lo contrario pueden obtenerse conclusiones erróneas.

A partir de las gráficas obtenidas al representar los valores de la absorbancia leídos en este método frente a la relación molar se puede calcular la constante aparente de formación del complejo.

En el caso de que los complejos sean débiles, estas constantes se pueden obtener de las expresiones [15] y [16].

Este estudio teórico tiene especial interés en nuestro caso ya que todos los complejos estudiados están altamente disociados, presentándose los puntos de corte muy desplazados de la relación correspondiente a la estequiometría.

3.1.3.- Método de las rectas de Asmus

Asmus (82) propuso en 1960 el método de las rectas para determinar la relación estequiométrica metal-ligando en complejos AB_n .

Cuando el método de la relación molar falla ostensiblemente, como en el caso de los compuestos fuertemente disociados, es posible deducir con claridad la composición del complejo utilizando la misma técnica experimental de trabajo, pero a partir de la curva $Abs = f(v)$ siendo v el volumen variable añadido de una solución de ligando L a una cantidad fija de otra disolución del catión M .

Sea un complejo sencillo del tipo



Supongamos dos soluciones dadas de los componentes A y B , cuyas concentraciones sean a_0 y b_0 respectivamente. Se prepara una serie de muestras conteniendo todas ellas el mismo volumen v_0 de la solución base de A (de concentración a_0) y volúmenes crecientes " v " de la solución base de B (concentración b_0), enrasándose al volumen final V .

A continuación se mide el "módulo de extinción" del complejo formado (y) a la longitud de onda característica del mismo

$$y = \frac{A}{l} \quad \begin{array}{l} A = \text{absorbancia} \\ l = \text{espesor de la cubeta} \end{array}$$

La K_c de disociación del complejo formado será:

$$K_c = \frac{[A][B]^n}{[AB_n]} \quad [1]$$

$$\text{Sean } a = a_0 \frac{v_0}{V} \quad \text{y} \quad b = b_0 \frac{v}{V} \quad [2]$$

las concentraciones de A y B correspondientes en el volumen fi-

nal, V, al que se enrasaron

Las concentraciones de A y B en equilibrio serán:

$$A = a - [AB_n] \quad [3]$$

$$B = b - n[AB_n] = b - n(a - [A]) \quad [4]$$

Por otra parte ocurre que:

$$y = \xi [AB_n] \quad [AB_n] = \frac{y}{\xi} = \frac{A}{\xi l} \quad [5]$$

siendo ξ el coeficiente de extinción molar del complejo AB_n a la longitud de onda óptima del mismo

Sustituyendo [3] y [5] en la ecuación [1] resulta:

$$K_c = \frac{[a - \frac{y}{\xi}] [B]^n}{y/\xi}$$

por lo tanto

$$a [B]^n - \frac{y}{\xi} [B]^n = \frac{y}{\xi} K_c \quad ; \quad y (K_c + [B]^n) = \xi a [B]^n$$

$$y = \frac{\xi a [B]^n}{K_c + [B]^n} = \frac{\xi a}{1 + \frac{K_c}{[B]^n}}$$

sustituyendo $[B]$ por su valor obtenido en [4] resulta:

$$y = \frac{a \xi}{1 + \frac{K_c}{[b - n(a - [A])]^n}}$$

Si el valor del paréntesis $a - [A]$ es muy pequeño indica que $[A] \simeq a$, es decir que $[ML_n] \simeq 0$, la expresión anterior se simplifica:

$$y = \frac{\xi a}{1 + \frac{K_c}{b^n}}$$

y sustituyendo a y b por sus valores de [2]:

$$y = \frac{a_0 v_0 \epsilon / v}{1 + \frac{K_c v^n}{b_0^n v^n}} \quad [6]$$

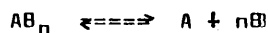
Si denominamos C y D a los valores constantes:

$$C = \frac{a_0 v_0 \epsilon}{v} \quad \text{y} \quad D = \frac{b_0^n}{v^n}$$

la ecuación [6] adquiere la forma:

$$y = \frac{C}{1 + \frac{K_c}{D} \cdot \frac{1}{v^n}} \quad [7]$$

Esta ecuación [7], describe la variación del módulo de extinción en función del volumen v creciente de la solución B añadida y da lugar a un grupo de curvas en las que aparece una forma de S siempre que $n \neq 1$, mientras que si $n = 1$, la curva no tiene punto de inflexión. Ha sido deducida bajo el supuesto de que $a - [A]$ es muy pequeño; es decir que $[AB_n] \approx 0$. Esta condición se cumple (independientemente del valor de K_c) siempre que nos encontremos en la zona de valores pequeños de v . Por lo tanto, en la práctica la ecuación [7] describe el "módulo de extinción" en una zona tanto mayor de " v " cuanto más desplazado hacia la derecha se encuentre el equilibrio de la reacción



o sea, cuanto más disociado se encuentre el complejo formado.

La ecuación [7] se puede transformar en

$$C \cdot \frac{1}{y} = \frac{K_c}{D} \cdot \frac{1}{v^n} + 1$$

y despejando $\frac{1}{v^n}$

$$\frac{1}{v^n} = \frac{CD}{K_c} \cdot \frac{1}{y} - \frac{D}{K_c}$$

y sustituyendo los valores de C y D resulta

$$\frac{1}{v^n} = \left(\frac{a_o v_o b_o^n \xi}{v^{n+1} K_c} \right) \cdot \frac{1}{y} - \left(\frac{b_o}{v} \right)^n \cdot \frac{1}{K_c} \quad [8]$$

$$\frac{1}{v^n} = M \cdot \frac{1}{y} - N \quad \text{pues } n = \text{constante para la reacción.}$$

Por lo tanto, si se representa $\frac{1}{v^n}$ frente a $\frac{1}{y}$, se obtendrá una recta siempre y cuando el valor de n sea idéntico al coeficiente que aparece en la reacción $A + nB \rightleftharpoons AB_n$, supuesto en el que hemos basado todo nuestro cálculo anterior.

Como se desprende de todo lo dicho, el sistema es especialmente adecuado para determinar la estequiometría de complejos débiles, ya que en este caso se dan las premisas sentadas.

Si la constante de disociación del sistema, K_c , es muy grande, es decir el complejo está fuertemente disociado, se puede hacer una aproximación en el denominador de la ecuación [7]

$$\frac{K_c}{D} \cdot \frac{1}{v^n} \gg 1 \text{ y entonces la [7] toma la forma:}$$

$$y = C \frac{D}{K_c} v^n \text{ tomando logaritmos resulta}$$

$$\log y = \log \frac{CD}{K_c} + n \log v$$

Si se representa, en este caso, logaritmo de y frente a logaritmo de v se obtiene una recta de pendiente n y ordenada en el origen $\log \frac{CD}{K_c}$. Este método se denomina de Edmons y Birnbaum (83).

Conviene resaltar especialmente que para la determinación de la composición de los complejos por el "método de las rectas", no interviene la concentración real o sea, no hace falta conocer las concentraciones de las soluciones mezcladas, hecho que no tiene lugar si se aplica el método de Joe.

Si se conocen las concentraciones exactas de A y de B el método es igualmente válido para determinar la K_c del complejo formado, a partir de la ordenada en el origen de la función representada en la ecuación [8].

La aplicación de este método es muy adecuada cuando K_c tenga un valor intermedio, es decir cuando el complejo formado no sea extremadamente débil, ni extremadamente fuerte. En el primer caso se utilizará el método de la relación molar de Edmons y - Birnbaum y en el segundo, el método de la relación molar clásico (Joe).

Para llevar a la práctica el "método de las rectas" no se utilizan todos los valores medidos ya que las medidas cercanas a la saturación no pueden emplearse puesto que no se cumplen las premisas impuestas en el cálculo ($[ML] \approx 0$).

Igualmente los valores al principio de la curva no son fiables, debido a que el error de medida experimental (absorbancias muy bajas), incide especialmente sobre estos valores pequeños.

3.2.- Extracción líquido-líquido de quelatos metálicos:
Teoría y aplicación a la determinación de estequiometrias.

La determinación de un elemento por cualquiera de los métodos que exigen una muestra en disolución y particularmente los métodos espectrofotométricos, suele ir precedida por la separación de dicho elemento del resto de los componentes de la matriz. Esto es debido al bien conocido problema de las interferencias, problema que se agudiza en el caso del análisis de trazas, donde la separación previa del elemento desde la matriz suele ser esencial.

Los métodos usuales de separación y preconcentración de trazas han sido descritos en numerosos textos (84-86) e incluyen fundamentalmente: extracción líquido-líquido con reactivos orgánicos, intercambio iónico, cromatografía en general, coprecipitación (tanto con reactivos orgánicos como inorgánicos) y volatilización.

En la presente sección detallaremos la extracción líquido-líquido, por ser el método de separación utilizado en nuestro trabajo.

- Fundamento de la extracción líquido-líquido.-

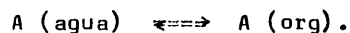
El proceso de extracción y los métodos extractivos para la separación y preconcentración de elementos han sido extensamente descritos en libros de texto (87,88), monografías (89-93) y trabajos de revisión (94-95).

Aunque los métodos de extracción con disolventes se conocen desde muy antiguo, solo en las últimas décadas han alcanzado la extraordinaria importancia de que hoy gozan, como una de las técnicas de separación más relevantes de que dispone la Química Analítica.

La separación mediante la extracción líquido-líquido se consigue mediante un sistema análogo al de la precipitación: paso del ión del elemento deseado de una fase a otra, solo que, en el primer caso, las dos fases son líquidas: una de ellas marcadamente polar (generalmente acuosa) y la otra de baja cte. dieléctrica (orgánica).

La extracción se fundamenta en la ley química general del reparto, la cual establece que, cuando un soluto se distribuye en un sistema formado por dos líquidos no miscibles, la relación de las concentraciones del soluto en ambos líquidos (fases), es una cantidad constante (si la temperatura lo es), una vez establecido el equilibrio de reparto.

Si consideramos el caso más sencillo de una sustancia A disuelta y en equilibrio entre dos fases (p.e. agua y un disolvente orgánico no miscible y que no interviene en reacción alguna) el equilibrio de distribución será.



y vendrá gobernado por la correspondiente cte. de equilibrio:

$$D = \frac{[A]_{\text{org.}}}{[A]_{\text{acuosa}}} \quad [1]$$

para que esta ley pueda tomarse en consideración se debe suponer

- 1º Que el soluto no está cargado electricamente
- 2º Que su estructura molecular sea la misma en cada una de las fases.
- 3º Que no se producen reacciones químicas entre soluto y disolvente.

Por otra parte la expresión [1] no es termodinámicamente rigurosa ya que intervienen las concentraciones en vez de las actividades del soluto. Pero es sabido que para disoluciones no dema-

siado concentradas, las actividades de las moléculas sin carga son aproximadamente iguales a las concentraciones molares.

Esta constante D se denomina constante o coeficiente de reparto (o de distribución).

Sea C_A^0 la concentración inicial del soluto A en un volumen V_a de la fase acuosa, el cual se equilibra con un volumen V_o de la fase orgánica. Si A se distribuye entre las dos fases, cuando se llegue al equilibrio de la primera extracción, tendremos:

$$C_A^0 \cdot V_a = [A]_a V_a + [A]_o V_o \quad [2]$$

donde el subíndice a se refiere a la fase acuosa y el subíndice o a la orgánica. Como

$$D = \frac{[A]_o}{[A]_a} \quad [A]_o = D [A]_a$$

sustituyendo en [2]

$$C_A^0 V_a = [A]_a V_a + D [A]_a V_o = [A]_a (V_a + D V_o)$$

$$[A]_a^1 = \frac{C_A^0 V_a}{V_a + D V_o} = \frac{C_A^0}{1 + D \frac{V_o}{V_a}} \quad [3]$$

es decir cuanto más elevados sean los coeficientes de reparto D y la relación de volúmenes V_o/V_a , tanto menor es la cantidad de A que queda en la fase acuosa después de una extracción.

Si ahora se separa la fase 2, en el embudo de separación y se procede a una segunda extracción con un volumen igual de disolvente puro, después de alcanzado de nuevo el equilibrio la concentración de A en la fase acuosa después de esta segunda extracción

[3] será

$$[A]_a^2 = \frac{[A]_a^1}{1 + D \frac{V_o}{V_a}} = C_A^o \left[\frac{1}{1 + D \frac{V_o}{V_a}} \right] = C_A^o \left[\frac{1}{1 + D \frac{V_o}{V_a}} \right]$$

y del mismo modo después de n extracciones

$$[A]_a^n = C_A^o \left[\frac{1}{1 + D \frac{V_o}{V_a}} \right]^n \quad [4]$$

en consecuencia, si se conoce D y la relación de volúmenes utilizada, es sencillo determinar el nº de extracciones n necesarias para separar el 99.9% u otra proporción cualquiera deseada del soluto.

Aunque el valor de D define, sin duda, las características de extractabilidad de un determinado sistema, en Química Analítica es más utilizado e intuitivo el llamado "Rendimiento de extracción".

Se define el rendimiento R de una extracción de la siguiente forma:

$$R \% = \frac{\text{cantidad de soluto A extraída en fase orgánica}}{\text{cantidad inicial de soluto A}} \times 100$$

y siguiendo la nomenclatura establecida en la deducción anterior:

$$R = \frac{[A]_o V_o}{C_A^o V_a} \quad [5]$$

$$\text{como } C_A^o V_a = [A]_a V_a + [A]_o V_o$$

$$[A]_o V_o = C_A^o V_a - [A]_a V_a \quad [6]$$

sustituyendo (6) en (5)

$$R = \frac{C_A^0 - [A]_a}{C_A^0} \times 10^2 \quad [7]$$

y sustituyendo (4) en (7), nos queda para el rendimiento al cabo de n extracciones

$$R(\%) = \left(1 - \frac{1}{\left(1 + D \frac{V_o}{V_a} \right)^n} \right) \times 10^2$$

y para el caso sencillo en que $n = 1$ y $V_o = V_a$:

$$R\% = \frac{D}{1 + D} \times 10^2$$

expresión que nos da el rendimiento de una extracción en función del coeficiente de reparto.

- La Extracción en Química Analítica -

La extracción líquido-líquido, constituye uno de los principales métodos de separación en Química Analítica debido a su sencillez, eficacia y rapidez.

Frente a las separaciones clásicas por precipitación, el método de la extracción presenta indudables ventajas:

- 1.- Mayor rapidez: suelen bastar unos minutos de agitación en el embudo para alcanzar el equilibrio.
- 2.- Mayor limpieza y eficacia en la separación ya que no suelen presentarse fenómenos secundarios análogos a los de adsorción y coprecipitación que son típicos en las separaciones por precipitación.
- 3.- Mayor selectividad.
- 4.- Posibilidad de concentrar la sustancia a determinar en

un volumen muy pequeño de fase orgánica, (preconcentración), aumentando así la sensibilidad, hecho extraordinariamente importante en el análisis de trazas.

5.- Mayor versatilidad y posibilidad de acoplar técnicas - instrumentales al análisis final p.e. espectrofotometría de absorción, fluorimetría, polarografía etc.

La extracción líquido-líquido se aplica también a la purificación de reactivos químicos, materiales semiconductores y separación de varios radioisótopos.

Por último, es importante señalar, que la extracción líquido-líquido, además de constituir un excelente medio de separación, puede aplicarse a la resolución de problemas teóricos, tales como la composición y estabilidad de los complejos metálicos. Esta cualidad es muy útil, especialmente en aquellos casos en que no es posible obtener resultados fiables por otros métodos.

En cuanto al principio general en el que se basan estas separaciones analíticas por extracción con disolventes, la idea es la siguiente: las especies iónicas se disuelven preferentemente en disolventes polares (agua) por su carácter fundamentalmente polar (constante dieléctrica elevada), mientras que las especies covalentes (neutras electricamente) lo hacen preferentemente en disolventes no polares.

Aprovechando esta solubilidad diferencial y puesto que

$$D = \frac{[A]_o}{[A]_a} = \frac{S_A^{org}}{S_A^{ac}} , \text{ una especie dada A pasará virtualmente a}$$

la fase orgánica si es muy soluble en dicha fase y poco en la acuosa.

Así pues, para separar dos especies electricamente neutras bastará alterar las condiciones de modo que una de ellas resulte

cargada mientras la otra permanezca neutra; p.e. en mezclas de ácidos orgánicos de diferentes pKa modificando el pH para que uno se disocie y el otro no. El último se extraerá selectivamente en el disolvente orgánico, mientras el disociado quedará en la fase acuosa.

Inversamente, para separar dos iones será necesario hacer que uno resulte eléctricamente neutro: aquel que se desea extraer en la fase orgánica.

- Extracción de los iones metálicos.-

Puesto que estas especies solvatadas, poseen en disolución acuosa carga eléctrica, es conveniente alterar su naturaleza para que se les pueda aplicar la ley general de reparto, convirtiendo una especie iónica en otra neutra que pueda ser extraída cuantitativamente en la fase orgánica.

Existen dos caminos fundamentales para conseguirlo.

- a) formación de un complejo quelato neutro
- b) formación de asociaciones iónicas.

Posteriormente pasaremos a comentar el que se indica en primer lugar que es el de más importancia actual para la determinación analítica de elementos traza y es el utilizado en nuestro trabajo.

- Separación de cationes por formación de complejos quelato.-

Es sabido que en los compuestos quelatos el catión metálico se encuentra unido a la molécula orgánica mediante enlaces covalentes coordinados suministrados por pares electrónicos situados sobre átomos de N y de O principalmente, que originan ciclos donde el catión metálico se encuentra inmovilizado o "atenazado" perdiendo parte de sus propiedades como catión metálico. Así los quelatos son generalmente neutros y por ello poco solubles en agua y muy solubles en disolventes orgánicos (a menos que existan gru-

pos solubilizantes p.e.- SO_3H en la molécula orgánica).

Los reactivos quelatantes utilizados en extracción son del tipo de los bidentados, en los cuales son los dos grupos de la molécula orgánica que reacciona, con el catión metálico para originar el ciclo anteriormente aludido.

Entre estos reactivos los más empleados pertenecen a uno de los siguientes grupos:

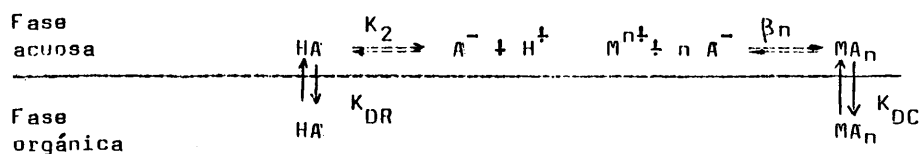
- a) los que contienen el grupo OH^- y el grupo $=\text{O}$ siendo los principales reactivos de esta categoría las β -dicetonas que en su forma enólica tienen un hidrógeno sustituible por un metal. (ej: acetilacetona, dibenzoilmetano y tenoiltrifluoracetona.
- b) los que contienen el grupo -OH y el grupo $\equiv \text{N}$: entre los que se encuentra la 8-hidroxiquinoleína, reactivo utilizado en el presente trabajo
- c) los que contienen el grupo -OH y el grupo -N=O : (nitroso) como el α -nitroso- β -naftol.
- d) los que contienen el grupo =NH y $\equiv \text{N}$ cuyo representante es la ditizoná o difeniltiocarbazona.
- e) los que contienen los grupos -SH y $=\text{S}$: como el ditiocarbamato y el xantato.

El tipo de orbitales que entran en juego en los enlaces con el ión metálico, los fenómenos de resonancia que se presentan y la estructura espacial característica, hacen que estos compuestos sean muy estables y fuertemente coloreados la mayor parte de las veces. Por esta razón, la misma especie que se extrae puede luego determinarse cuantitativamente por una sencilla colorimetría.

Como se ha dicho, la extracción de quelatos metálicos puede aplicarse a la resolución de problemas teóricos, tales como - determinación de la composición y estabilidad de los complejos - formados.

La teoría básica relativa a este proceso, desarrollada por Irving y col. (96) y posteriormente por Stary (97) y otros investigadores, es la siguiente:

Los equilibrios que tienen lugar en el proceso total de la extracción se pueden ilustrar por el esquema adjunto



Se considera el caso de un reactivo HA que en solución acuosa está en equilibrio con iones H^+ , iones H_2A^+ e iones A^- , y forma un complejo con el metal M.

El proceso consta de varios equilibrios que, junto con sus constantes se especifican a continuación

1º Reparto del reactivo $K_{DR} = \frac{[HA]_o}{[HA]_a}$ [8]

2º Disociación del reactivo en fase acuosa $K_2 = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$ [9]

3º Formación del quelato en fase acuosa $\beta_n = \frac{[MA_n]}{[M^{n+}][A^-]^n}$ [10]

4º Reparto del complejo. $K_{DC} = \frac{[MA_n]_o}{[MA_n]_a}$ [11]

Se define el coeficiente de reparto condicional del metal D' , como la razón entre la cantidad de metal presente en fase orgánica y la presente en fase acuosa

$$D' = \frac{\sum [M^{n+}]_o}{\sum [M^{n+}]_a}$$

si suponemos que la única forma del complejo metálico es MA_n (no hay reacciones secundarias), y es prácticamente insoluble en agua

$$\sum [M^{n+}]_a = [MA_n]_a + [M^{n+}]_a \simeq [M^{n+}]_a$$

y
$$\sum [M^{n+}]_o = [MA_n]_o$$

entonces
$$D' = \frac{[MA_n]_o}{[M^{n+}]_a} \quad [12]$$

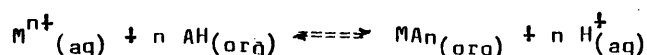
Ahora bien, teniendo en cuenta las expresiones 8,9,10 y 11

$$\begin{aligned} [MA_n]_o &= K_{DC} [MA_n]_a = K_{DC} \cdot \beta_n [M^{n+}]_a [A^-]_a^n = \\ &= K_{DC} \cdot \beta_n [M^{n+}]_a \frac{K_2^n [AH]_a^n}{[H^+]_a^n} = K_{DC} \cdot \beta_n \cdot K_2^n \cdot \frac{[AH]_o^n}{K_{DR}^n} \cdot \\ &\cdot \frac{[M^{n+}]_a}{[H^+]_a^n} = \frac{K_{DC} \cdot \beta_n \cdot K_2^n}{K_{DR}^n} \cdot \frac{[AH]_o^n [M^{n+}]_a}{[H^+]_a^n} \end{aligned} \quad [13]$$

sustituyendo la expresión [13] en la [12]

$$D' = \frac{K_{DC} \cdot \beta_n \cdot K_2^n}{K_{DR}^n} \cdot \frac{[AH]_o^n}{[H^+]_a^n} \quad [14]$$

La reacción global del proceso de extracción, ya que el reactivo AH y el complejo MA_n son muy poco solubles en agua, puede expresarse de la siguiente forma



La constante de equilibrio correspondiente se denomina constante

de extracción K_{ext}

$$K_{ext} = \frac{[MA_n]_o [H^+]_a^n}{[M^{n+}]_a [AH]_o^n} \quad [15]$$

$$\text{y como } D' = \frac{K_{DC} \beta_n \cdot K_2^n}{K_{DC}^n} \cdot \frac{[AH]_o^n}{[H^+]_a^n} = \frac{[MA_n]_o}{[M^{n+}]_a} \quad [16]$$

$$\text{resulta } K_{ext} = \frac{K_{DC} \cdot \beta_n \cdot K_2^n}{K_{DR}^n} \quad [17]$$

por lo que la ecuación 14 puede expresarse de la forma

$$D' = K_{ext} \frac{[AH]_o^n}{[H^+]_a^n} \quad [18]$$

y tomando logaritmos

$$\log D' = \log K_{ext} + n \log [AH]_o + n \text{ pH} \quad [19]$$

Por diferenciación de la ecuación (19) se obtiene

$$\left(\frac{\partial \log D'}{\partial \text{pH}} \right)_{[HR]_o} = \left(\frac{\partial \log D'}{\partial \log [HR]_{\text{pH}}} \right) = n$$

Por tanto, representando $\log D'$ frente a $[AH]_o$, manteniendo el pH constante, se obtendrá una recta cuya pendiente será n y de cuya ordenada en el origen se podrá obtener la constante de extracción.

Del mismo modo, al representar $\log D'$ frente al pH, manteniendo constante $[AH]_o$, se obtendrá una recta de pendiente n .

Es conveniente señalar que el término $[HR]_o$ se refiere explícitamente al exceso de reactivo presente en la fase orgánica en equilibrio y será igual a la concentración total de reactivo empleada, siempre que la cantidad de complejo extraída sea muy

pequeña en comparación con el reactivo puesto y siempre que el pH sea el adecuado para que D'_R sea muy grande, es decir, que el reactivo no se extraiga apreciablemente en la fase acuosa.

La ecuación [19], seguida por muchos sistemas de interés analítico, se refiere lógicamente a las condiciones de equilibrio y predice que la relación o coeficiente aparente de reparto del metal, es proporcional a la potencia n (siendo $n = n^\circ$ de moles de ligando por mol de metal en el quelato) de la concentración de reactivo en la fase orgánica e inversamente proporcional a $[H^+]^n$. Es decir, predice que la extracción efectiva del metal aumentará de un modo continuo a medida que se aumente la concentración del reactivo y la alcalinidad.

Existen limitaciones serias a dicha ecuación ya que presupone que existen reacciones secundarias en la fase acuosa. Para un tratamiento riguroso es preciso introducir el concepto de constantes condicionales que tengan en cuenta la presencia de tales reacciones secundarias p.e. hidrólisis del catión, enmascaramiento por complejantes auxiliares, etc. Sin embargo, si se seleccionan adecuadamente las condiciones experimentales: rango restringido del pH donde $\log D' = f(pH)$ es una línea recta, ausencia de enmascarantes, etc., la ecuación [19] se cumple perfectamente a pesar de su sencillez y es utilísima para numerosas predicciones y cálculos de extracción.

La escuela sueca, encabezada por Sillén y Dyrssen (98) ha desarrollado métodos de cálculo para la determinación de la constante de estabilidad del complejo neutro extraído en la fase orgánica. Connik y colaboradores (99), aplicaron la extracción líquido-líquido al estudio de la formación competitiva de complejos con dos ligandos, A y L, de los cuales uno es extraíble en fase orgánica, mientras que el otro no lo es.

A parte del libro clásico de Rossotti y Rossotti (100),

hay un tratamiento general, en el cual se incluyen todas las posibles reacciones que pueden tener lugar hasta que se establece el equilibrio de extracción. Es el realizado por Guillaumont y col. (101). En él, se establecen las relaciones fundamentales que permiten deducir la composición de los complejos que se encuentran tanto en fase orgánica como en fase acuosa así como calcular las constantes de extracción y formación de dichos complejos.

Supongamos inicialmente, para facilitar la exposición que en el medio acuoso existe un solo agente complejante. La forma no disociada y los ligandos liberados en fase acuosa se designaran respectivamente por H_pL y $H_hL^{(p-h)-}$ ($0 \leq h \leq p$). Las constantes de disociación de estas especies se expresaran

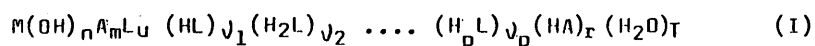
$$K_{p-h} = \frac{[H^-]^{p-h} [H_hL]^{p-h}}{H_pL}$$

Para simplificar se omiten las cargas

El reactivo quelatante se simbolizará por HA siendo

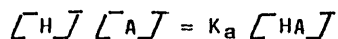
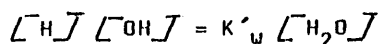
$$K_{DR} = \frac{[HA]_b}{[HA]_a} \quad \text{y} \quad K_a = \frac{[H][A^-]}{[HA]}$$

Si se supone que el disolvente orgánico no interviene en la complejación, las formas monómeras más generales presentes en las fases cuando se alcanza el equilibrio de reparto son



siendo su carga $\{N - n - m - up - [v_1(p-1) + v_2(p-2) + \dots + v_{p-1}] \} +$
donde N es el estado de oxidación de M

Como las concentraciones de las diferentes especies que participan en la formación de los complejos (I) no son independientes, ya que en la fase acuosa



es práctico utilizar las notaciones introducidas por Sillen(102) y Rydberg (103):

$$l = u + \sum_{h=1}^{h=p} v_h$$

$$x = m + r$$

y = nº de protones que se ceden al medio que serán

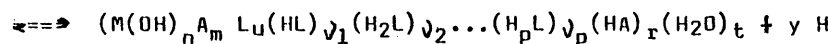
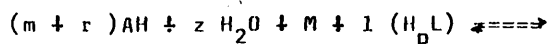
$$y = n + m + p + (p-1)v_1 + (p-2)v_2 + \dots + [p-(p-1)]v_{p-1} + (p-p)v_p$$

que se puede expresar de la forma

$$y = n + m + p - \sum_{h=1}^{h=p} h v_h$$

$$z = n + t$$

Esto permite escribir la formación del complejo ajustada de la siguiente forma



La constante de este equilibrio $K_{l,x,y}$ será

$$K_{l,x,y} = \frac{[M(OH)_n A_m L_u (HL)v_1 (H_2L)v_2 \dots (H_p L)v_p (HA)_r]}{[M][L]^l [AH]^x [H]^{-y}}$$

Esta constante está relacionada con las constantes de formación del complejo (I), $\beta_n, m, u, v_1, \dots, v_p, r$ por la siguiente expresión

$$K_{1,x,y} = \beta_{n,m,u,v_i,\dots,v_p,r} \cdot K_w^n K_a^m K_p^u \prod_{h=1}^{p-1} K_{p-h}^{v_h} \quad [20]$$

El coeficiente de distribución del elemento, D' , razón de la concentración total de M en fase orgánica $(C_M)_{org}$ a su concentración total en fase acuosa C_M es

$$D' = \frac{(C_M)_{org}}{C_M} = \frac{\sum_{l=0}^1 \sum_{x=0}^x \sum_{y=0}^y \frac{[M(H_pL)]_1 (HA)_x^{H-N} J_{org}}{[M(H_pL)]_1 (HA)_x^{H-y} J}}{\sum_{l=0}^1 \sum_{x=0}^x \sum_{y=0}^y} \quad [21]$$

y designando por $K_{DC} = \frac{[M(H_pL)]_1 (HA)_x^{H-N} J_{org}}{[M(H_pL)]_1 (HA)_x^{H-N} J}$

y sustituyendo [20] en [21], se obtiene

$$D' = \frac{\sum_{l=0}^1 \sum_{x=0}^x K_{DC} K_{1,x,N} [H_pL]^1 [HA]^x [H]^{1-N}}{\sum_{l=0}^1 \sum_{x=0}^x \sum_{y=0}^y K_{1,x,y} [H_pL]^1 [HA]^x [H]^{-y}} = \frac{(C_M)_{org} / [M] J}{C_M / [M] J} \quad [22]$$

A partir de esta expresión, tomando logaritmos resulta

$$\log D' = \log K_{DC} + \log \sum_{l=0}^1 \sum_{x=0}^x K_{1,x,N} - \log \sum_{l=0}^1 \sum_{x=0}^x \sum_{y=0}^y K_{1,x,y} + (\bar{l}_{org} - \bar{l}) \log [H_pL] + (\bar{x}_{org} - \bar{x}) \log [HA] - (N-y) \log [H] \quad [23]$$

y derivando parcialmente respecto a cada, variable resulta

$$\frac{\partial \log D'}{\partial \log [H_pL]} = \bar{l}_{org} - \bar{l} \quad [24]$$

$$\frac{\partial \log D'}{\partial \log [HA]} = \bar{x}_{org} - \bar{x} \quad [25]$$

$$\frac{\partial \log D'}{\partial \log [H]} = - (N - \bar{y}) \quad [26]$$

donde los índices \bar{l}_{org} , \bar{x}_{org} y \bar{l} , \bar{x} representan los números medios de grupos H_pL y HA enlazados en los complejos presentes en las fases orgánica y acuosa respectivamente. La relación [25] da la carga de los complejos existentes en fase acuosa.

Así el estudio de las variaciones de D' con $[H_pL]$, $[HA]$ y $[H]$ permite definir la composición de los complejos siempre que dos de los cinco valores desconocidos que figuran en los 2^{os} miembros de las relaciones [24] a [26] puedan ser determinados - por otra parte. Es necesario, por tanto, examinar ciertos casos particulares.

Generalmente se puede admitir la ausencia de quelato en la fase orgánica, siendo por tanto $\bar{x} = 0$ y que en los complejos que se extraen en fase orgánica no contienen el ligando L , luego $\bar{l}_{org} = 0$. Las ecuaciones [24] a [26] quedan entonces de la forma

$$\frac{\partial \log D'}{\partial \log [H_pL]} = - \bar{l} \quad [27]$$

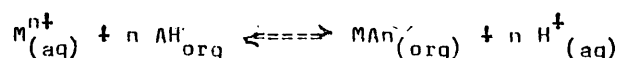
$$\frac{\partial \log d'}{\partial \log [HA]} = \bar{x}_{org} \quad [28]$$

$$\frac{\partial \log D'}{\partial \log [H]} = - (N - y) \quad [29]$$

Estas expresiones, utilizadas en los estudios del equilibrio en disolución por técnicas de extracción (104-105), permiten deducir la composición de los complejos extraídos en fase orgánica, así como la de los complejos formados en fase acuosa, por medidas de reparto.

Para determinar las constantes de extracción en cloroformo de los distintos complejos formados se aplicó el método de Dyrssen y col. (69) que se expone a continuación.

La reacción global del proceso de extracción, puede expresarse, como se vió anteriormente, de la siguiente forma.



La constante de este equilibrio se denomina constante de extracción K_{ext} .

Sustituyendo K_{DR} y K_2 por sus valores de [8] y [9], en la ecuación [14] se obtiene

$$D' = \bar{[A^-]}^n \beta_n K_{DC} \quad [30]$$

tomando logaritmos resulta

$$\log D' = \log (\beta_n K_{DC}) + n \log \bar{[A^-]} \quad [31]$$

Por otra parte, de las expresiones [8] y [9] se obtiene

$$-\log \bar{[A^-]} = -\log \bar{[HA]}_0 + \log \bar{[H^+]} + pK_2 + \log K_{DR} \quad [32]$$

Tomando logaritmos en la expresión [17], resulta

$$\log K_{ext} = \log (\beta_n K_{DC}) - n (pK_2 + \log K_{DR})$$

Dividiendo toda la expresión por n y sustituyendo $\log(\beta_n K_{DC})$ por su valor en [31] queda

$$\frac{1}{n} \log K_{ext} = \frac{1}{n} \log D' - \log \bar{[A^-]} - (pK_2 + \log K_{DR})$$

Expresión que nos permite calcular K_{ext} .

B.II.- ESTUDIO DE LA 8-HIDROXIQUINOLEINA COMO REACTIVO
PARA LA DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA EXTRAC-
TIVA DEL Sn.

II.1.- CONDICIONES OPTIMAS Y CARACTERISTICAS ANALITICAS DE LA DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DEL Sn(IV) CON 8-HIDROXIQUELINA.

1.1.- Características espectrales

El espectro de absorción del complejo Sn(IV)-Oxina, extraído en presencia de ión Cl^- , a un pH de 0,65, presenta un máximo a 385 nm, cuando se mide frente a un blanco análogo (Fig 3). La cantidad de Sn(IV) utilizada es de 100 μg y se sigue el procedimiento de Eberle y Lerner (68).

1.2.- Influencia del pH sobre la extracción del complejo.

a) En presencia de cloruros. Los experimentos realizados con el fin de estudiar la influencia del pH sobre la extracción del Sn(IV) en presencia de Cl^- , muestran que desde pH = 0.65, $[\text{SO}_4\text{H}_2] = 0.3\text{M}$ hasta pH = 3.5, la extracción es máxima. (Ver Tabla I) y representación gráfica en la Fig. 4). Ahora bien, se observa, que a partir de pH = 2.60, la banda de absorción, (conservando la misma λ de absorción máxima y el mismo coeficiente aparente de extinción molar), cambia ligeramente de forma, estrechándose y a partir de pH = 4.55 se desplaza el máximo hipsocromicamente (Fig. 5).

Según Eberle y Lerner (68), la extracción es máxima desde pH = 0.60 hasta pH = 1.60 (dichos autores, no trabajaron a valores de pH superiores).

b) En ausencia de cloruros, se obtuvieron espectros similares a los obtenidos a partir de pH = 2.60 en presencia de ión Cl^- (Fig. 6)

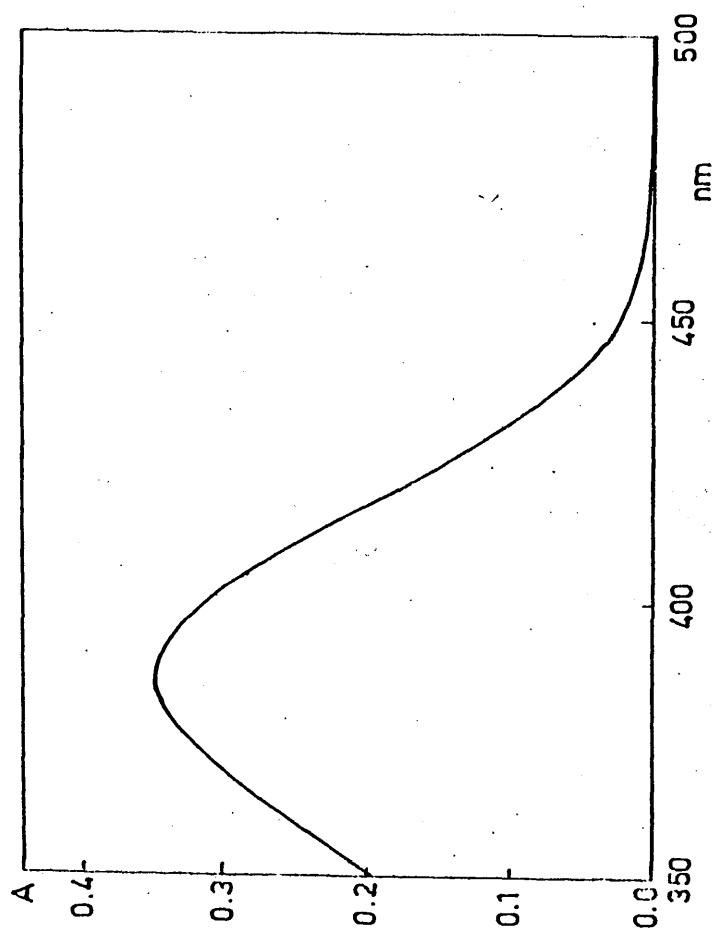


FIG. 3

TABLA I

Extracción en función del pH del complejo extraído en presencia de ión Cl^- .

$M(\text{SO}_4\text{H}_2)$	Abs
2	0.000
1	0.050
0.3	0.350
pH	Abs
0.65	0.350
1.35	0.380
2.60	0.350
3.75	0.350
4.10	0.300
4.55	0.310
5.15	0.300
5.70	0.250
6.40	0.180
7.20	0.170
7.30	0.150
8.00	0.140
9.00	0.040
9.20	0.030

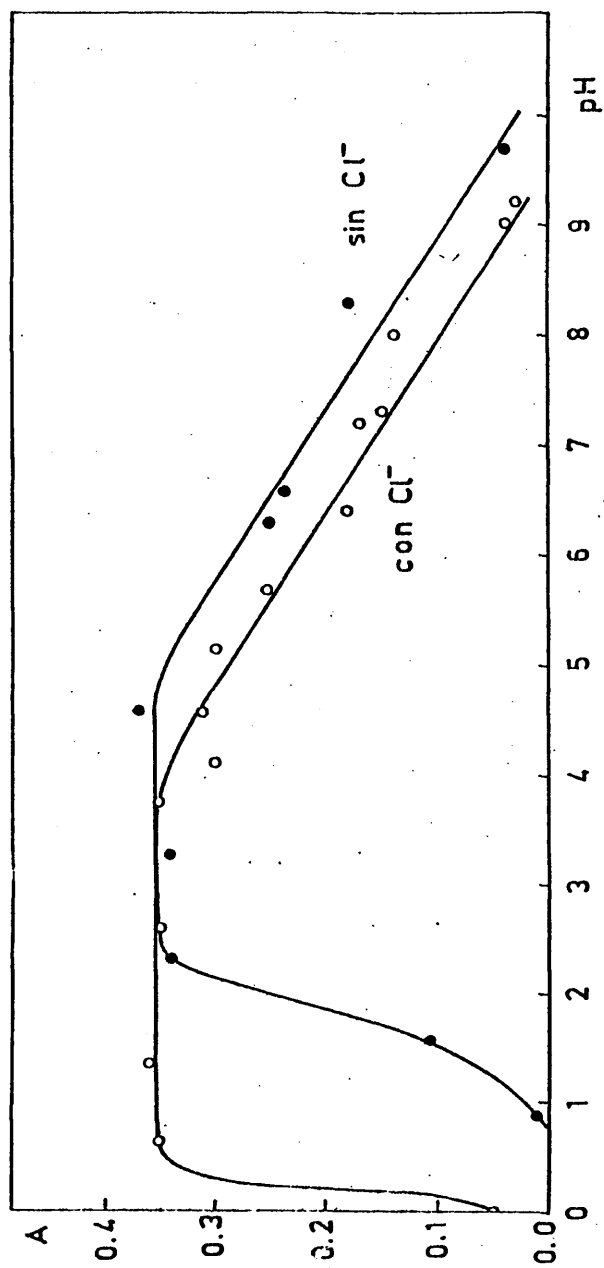


FIG. 4

TABLA II

Extracción en función del pH del complejo extraído en ausencia de ión Cl^- .

pH	Abs
0.90	0.015
1.55	0.110
2.30	0.340
3.30	0.335
4.60	0.370
6.30	0.250
6.60	0.240
8.30	0.160
9.70	0.040

El Sn(IV), se extrae con oxina al 1% en cloroformo en total ausencia de ión Cl^- , en el rango de pH comprendido entre 2.5 y 5.5 como puede observarse en la Tabla II, Fig. 4. A partir de pH = 4, al igual que sucedía en presencia de ión Cl^- , el máximo se desplaza algo a la izquierda, (de 385 a 380 nm) y la forma del espectro también cambia ligeramente.

A la vista de estos resultados, se puede suponer la existencia de al menos dos complejos: uno en presencia de ión Cl^- , que se forma y extrae desde pH = 0.65 hasta pH \approx 1.50 y otro que se origina en ausencia de ión Cl^- , que se forma a pH superiores. Así pues, para la formación del primer complejo, más selectivo, es indispensable la presencia de iones Cl^- , en tanto que para la formación del segundo no.

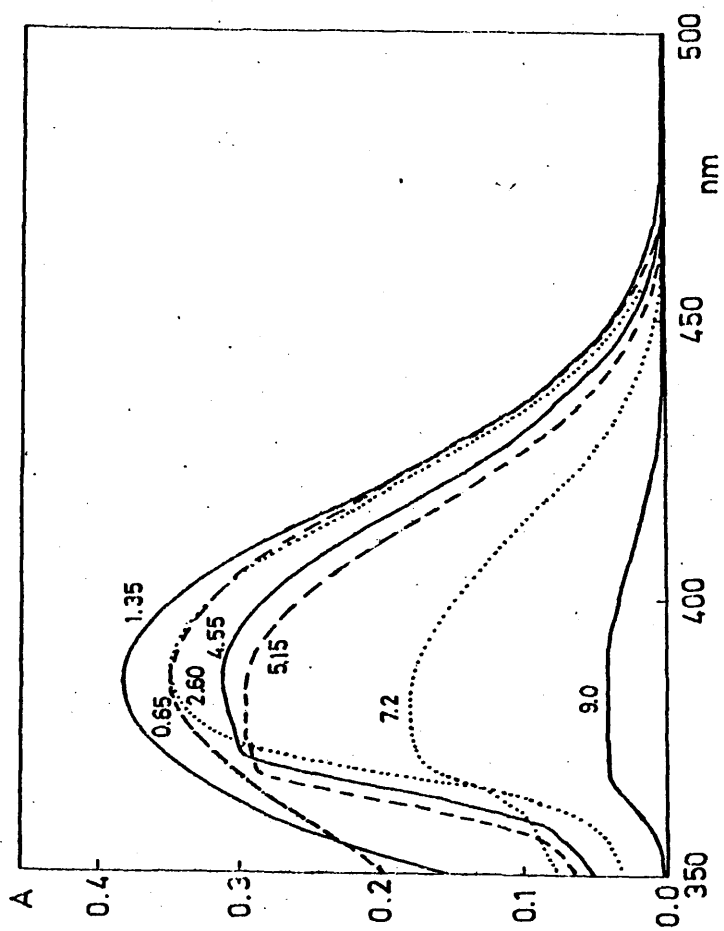


FIG. 5

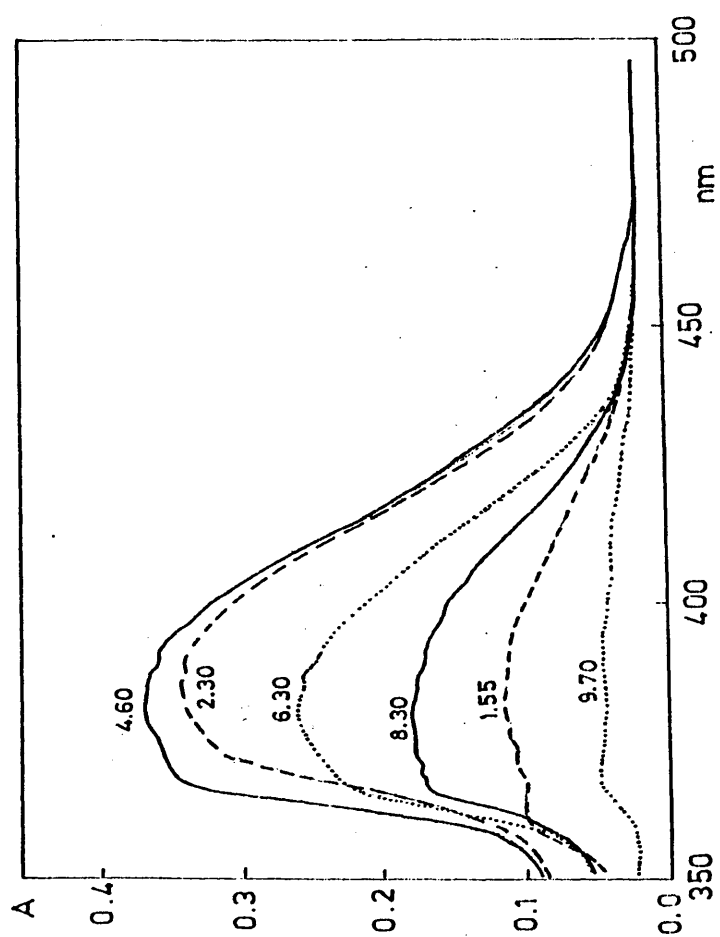


FIG. 6

1.3.- Efecto de la concentración de ión Cl^-

Se estudió la extracción del Sn (IV) en presencia de cantidades crecientes de ión Cl^- . Se fijó la concentración de SO_4H_2 en 0.3M (pH \approx 0.65). Los resultados obtenidos se dan en la Tabla III.

TABLA III

Efecto producido por la concentración de ión Cl^- .

M $[\text{ClNH}_4]$	Abs
10^{-3}	0.052
10^{-2}	0.275
10^{-1}	0.372
1	0.360

Como puede observarse, a partir de una concentración 10^{-1} M en ión Cl^- , se alcanza una absorbancia constante. Se eligió una concentración de 2×10^{-1} M en ión Cl^- , para asegurar la extracción completa del Sn (IV).

1.4.- Efecto de la concentración de reactivo

Se estudió la influencia de la concentración de la 8-hidroxiquinoleína en el cloroformo, extrayendo 100 μg de Sn(IV) desde un medio 0.3 M en SO_4H_2 . Los resultados se encuentran en la Tabla IV.

TABLA IV

Valores de la absorbancia en función de la concentración de reactivo.

conc.oxina en Cl_3CH	Abs
0.25 %	0.262
0.50 %	0.363
0.75 %	0.363
1.00 %	0.361
2.00 %	0.371

A partir de una concentración de reactivo de 0.50 %, la absorbancia permanece virtualmente constante. Se elige una concentración del 1% para asegurar un exceso adecuado.

1.5.- Velocidad de extracción y estabilidad del complejo formado.

Se observa que a partir de los 2 minutos (mínimo ensayado) la absorbancia permanece constante. Los resultados se encuentran en la Tabla V.

TABLA V

t agit.	Abs
2 min.	0.362
4 min.	0.357
10 min.	0.365
1 hora	0.365
7 horas	0.370

En cuanto a la estabilidad del complejo formado diremos que el color permaneció constante en la capa clorofórmica hasta 7 horas (máximo ensayado).

1.6.- Interferencias

La extracción de cationes con oxina ha sido ampliamente estudiada (58), pudiendo deducirse los cationes que pueden interferir de las tablas publicadas. Las características de selectividad de la extracción del Sn(IV) con oxina en presencia de Cl^- fueron estudiados por Eberle y Lerner (68). Por ello sólo se ensayó el efecto interferente de los siguientes cationes: Sb^{3+} , Sb^{5+} , Cu^{2+} y Fe^{3+} , cationes que como veremos más adelante interfirieran en mayor o menor grado en la extracción del Sn (IV) con el reactivo di cloroxina.

Los resultados obtenidos se ilustran en la Tabla VI

TABLA VI

μg de Sn	Ión	μg elem. inter.	Abs
100	Sb^{3+}	4000	0.445
100	Sb^{5+}	5000	0.200
100	Cu^{2+}	4000	0.365
100	Fe^{3+}	5000	0.375

La absorbancia que presenta una muestra que solo contiene Sn(IV) en las mismas condiciones es $\text{Abs}_{\text{Referencia}} = 0.370$.

Se observa que el Cu^{2+} y el Fe^{3+} no interfieren cuando se forma el complejo con la oxina.

II.2.- ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO FORMADO EN PRESENCIA DE ION Cl⁻

La estequiometria del complejo formado por el Sn(IV) con oxina en presencia del ión Cl⁻, ha sido estudiada por Eberle y Lerner (68), quienes, propusieron para el complejo la fórmula Sn Cl₂Ox₂, formula que está de acuerdo con la propuesta por Hamaguchi y col (106).

2.1.- Métodos espectrofotométricos clásicos

Con el fin de comprobar estos resultados se aplicó el método espectrofotométrico de variaciones continuas para determinar la fórmula de complejos coloreados en disolución, no obteniéndose conclusiones válidas debido a que el complejo está muy disociado, necesitándose grandes excesos de reactivo para que el complejo se forme, excesos que no se encuentran presentes en el rango de concentraciones en que se trabaja en este método, coexistiendo varios complejos de diferente composición en rangos de concentración de M y L próximos a la estequiometría.

a) Método de las relaciones molares

Se aplicó a continuación el método de las relaciones molares. Se preparó una serie de embudos siguiendo el procedimiento que a continuación se detallará.

La concentración de metal se mantuvo constante e igual a 1.69×10^{-4} M. La concentración de ligando se varió de 8.45×10^{-5} a 8.45×10^{-2} M, estudiándose, por lo tanto, el rango de C_L/C_M de 0.5 a 500, midiendo la absorbancia frente a Cl₃CH y restandole la absorbancia del reactivo total a la longitud de onda de 385 nm, característica del complejo. El pH se ajustó a 1.2.

En cada embudo se adicionó 5 ml de Sn(IV) de 40 ppm, 1 ml de solución de ClNH_4 2M y 4 ml de agua. El reactivo se adicionó disuelto en cloroformo. Se prepararon soluciones del reactivo oxina en cloroformo de concentración $8,42 \times 10^{-2}$ M, $8,42 \times 10^{-3}$ M y $8,42 \times 10^{-4}$ M tomándose distintas cantidades de ellas y completando hasta 10 ml la fase orgánica con cloroformo.

Los resultados experimentales obtenidos se encuentran en la Tabla VII y representados gráficamente en la Fig. 7. Como puede observarse, el punto de corte de las tangentes a ambos lados de la curva se encuentra para la relación $C_L/C_M = 14.8$. El punto de corte se encuentra desplazado positivamente de la posición estequiométrica, lo que indica que el complejo está muy disociado, como se deduce en la descripción del método (B.I.3.1.)

TABLA VII

Método de las relaciones molares (C_L/C_M)

C_L/C_M	Abs
0.5	0.007
1.0	0.011
2.0	0.025
4.0	0.095
6.0	0.220
8.0	0.330
10.0	0.465
12.0	0.532
14.0	0.620
16.0	0.645
18.0	0.695
20.0	0.720
50.0	0.750
150.0	0.750
300.0	0.755
500.0	0.760

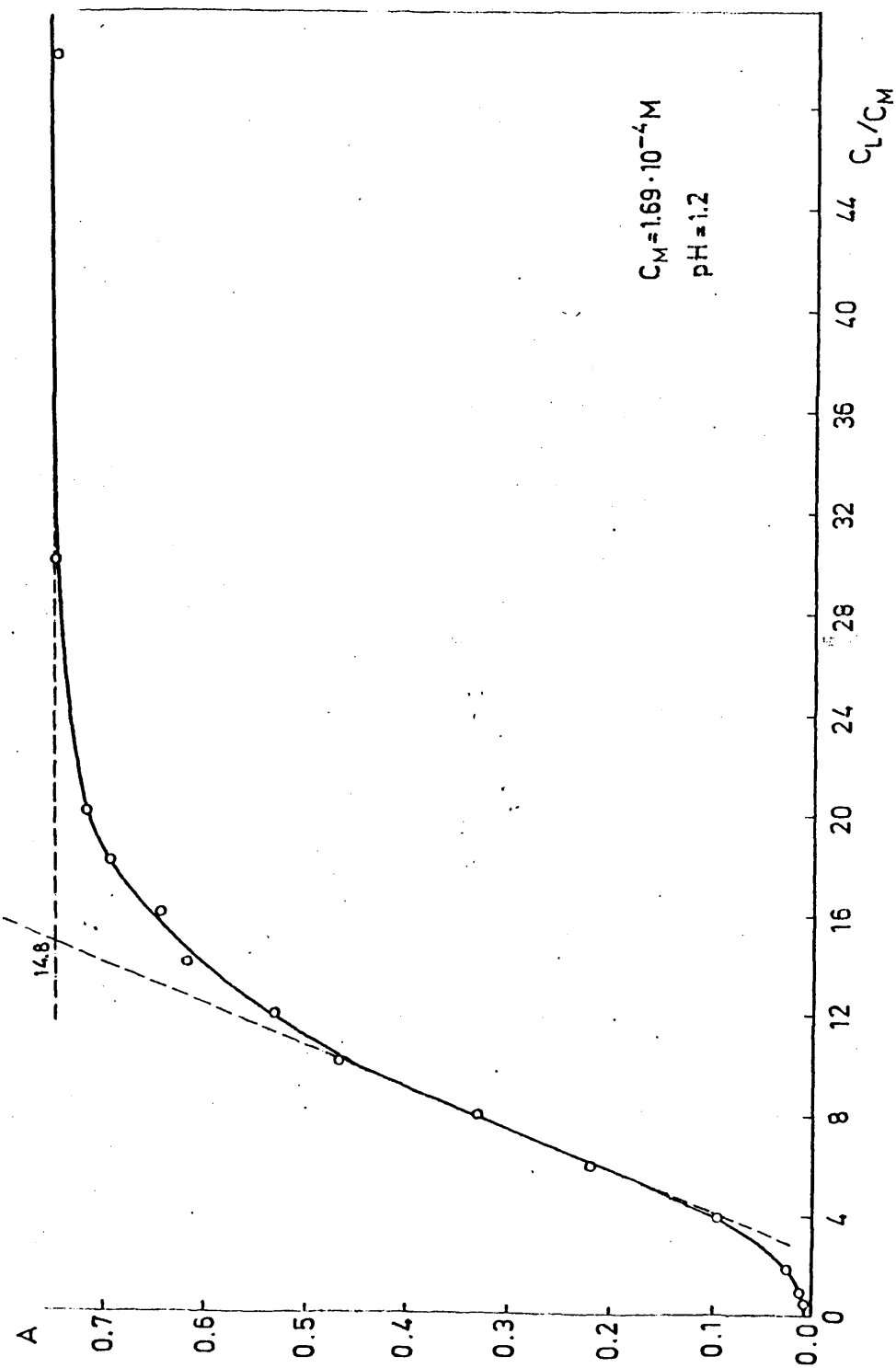


FIG. 7

Así mismo es interesante señalar que en la representación gráfica de la Fig. 7 se obtiene una curva en forma de S es decir que presenta punto de inflexión. Esto indica, según lo expuesto en la descripción de este método o bien en la del método de las rectas de Asmus (B.I.3.1.) que la relación Sn(IV)-Oxina distinta de 1.

b) Método de las rectas de Asmus

Este método se ha descrito en el apartado B.I.3.1. La aplicación del mismo consiste en representar $1/A$ frente a $1/V^n$, siendo V el volumen adicionado de la especie que varía su concentración a lo largo de una serie y " n " un coeficiente que representa la posible relación estequiométrica existente entre el ión Sn(IV) y el reactivo oxina.

Los datos experimentales que se utilizan son los obtenidos al aplicar al sistema Sn(IV)-oxina el método de las relaciones molares, en la serie en que se mantiene fija la concentración de Sn(IV) y se varía la de reactivo. Se emplean los valores correspondientes a relaciones molares más pequeñas, ya que estas son las que cumplen la condición exigida por el método es decir $C_L \text{ inicial} \simeq C_L \text{ equilibrio}$; $C_{\text{complejo}} \simeq 0$.

Los resultados obtenidos se encuentran en la Tabla VII y la representación gráfica en la Fig. 8.

Se obtiene una recta para $n = 2$ lo que significa que la relación Sn:Oxina es 1:2.

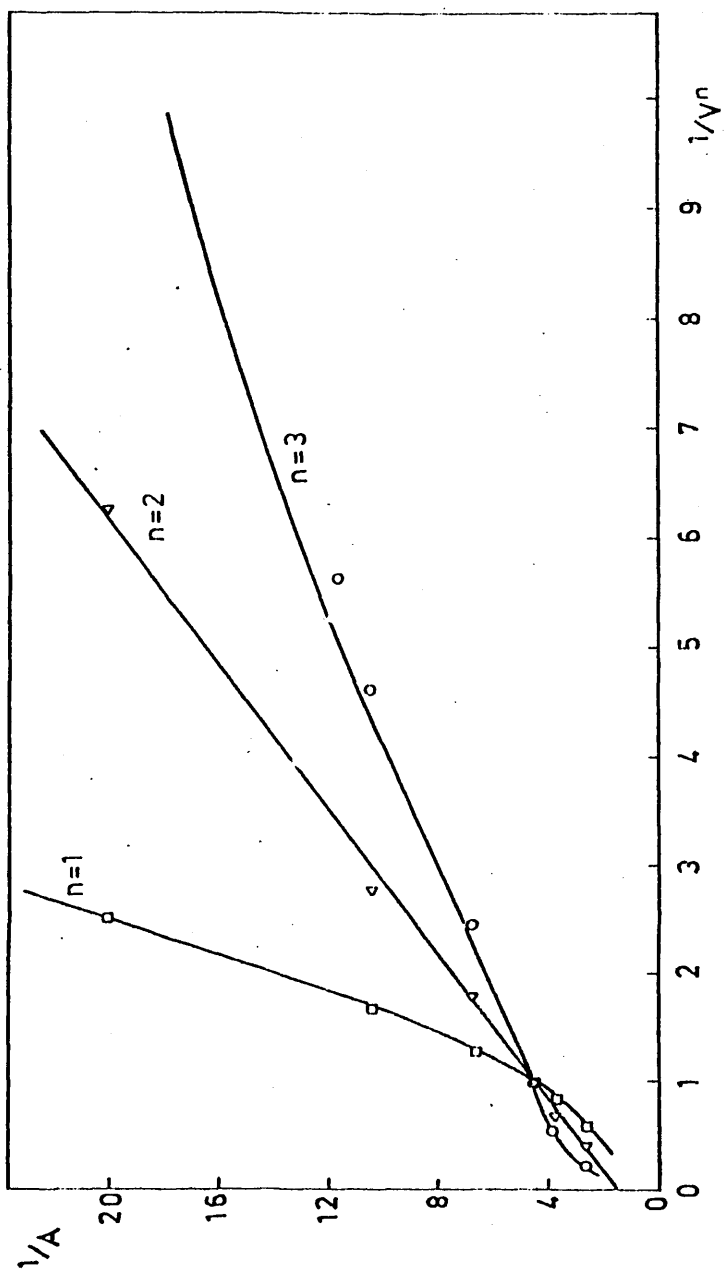


FIG. 8

TABLA VIII

ml Reactivo V 8,42x10 ⁻³ M	1/v ⁿ			A	1/A
	n = 1	n = 2	n = 3		
0.4	2.50	6.25	15.6	0.050	20.0
0.6	1.66	2.77	4.63	0.095	10.5
0.8	1.25	1.56	1.95	0.150	6.66
1.0	1.00	1.00	1.00	0.222	4.50
1.2	0.83	0.69	0.57	0.272	3.67
1.6	0.62	0.39	0.24	0.382	2.62

c) Método de Edmons y Birnbaum

Este método, expuesto teóricamente en el apartado B.I.3.1 permite hallar la relación estequiométrica de complejos débiles. Este método consiste en representar log A frente a log V siendo V el volumen adicionado de la especie que varía su concentración a lo largo de la serie. Ya que como se demostró en la descripción del método, existe la siguiente relación

$$\log A = \log \left(\frac{C_D}{K_C} \right) + n \log V$$

siendo n el coeficiente que representa la posible relación estequiométrica de Sn(IV) y el reactivo oxina.

Al representar log A frente a log V se obtendrá una línea recta de pendiente igual a n.

Los resultados del tratamiento matemático de Edmons y Birnbaum se encuentran en la Tabla IX.

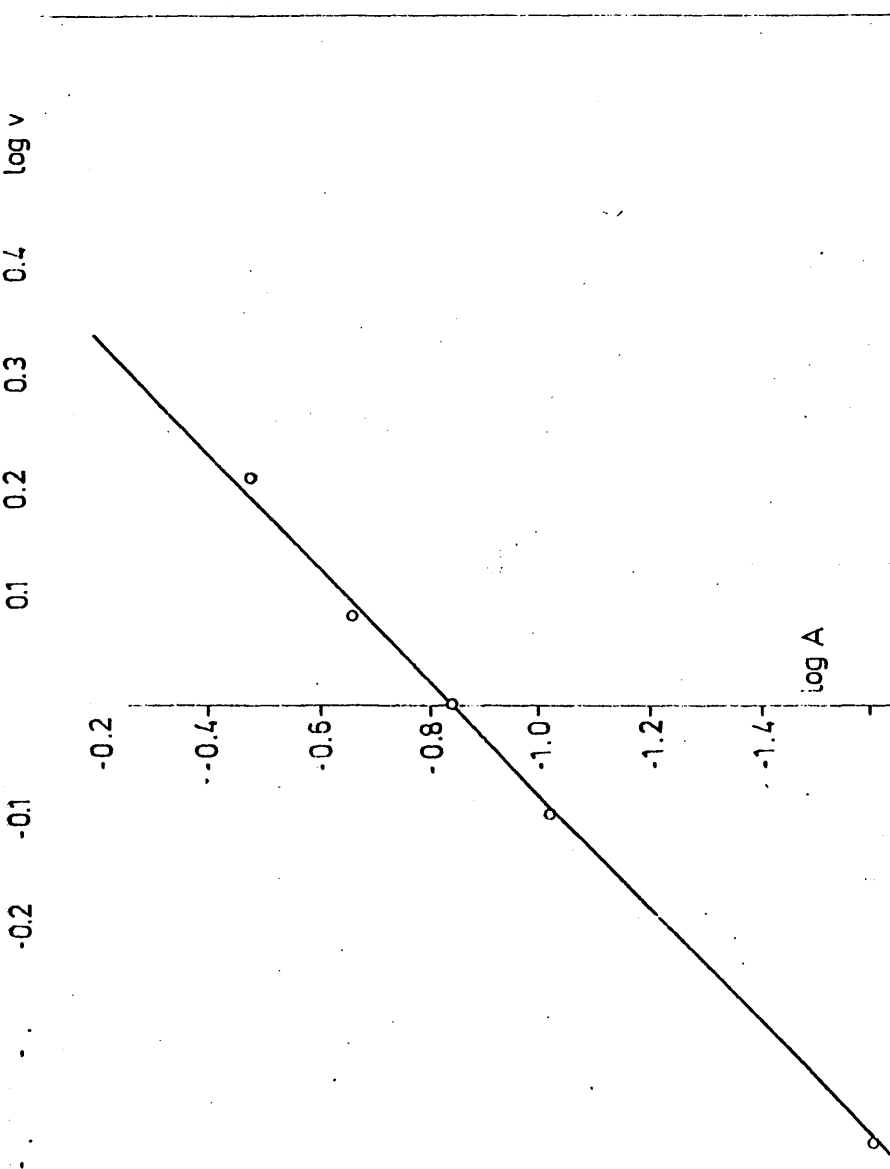


FIG. 9

TABLA IX

ml Reactivo $8.42 \times 10^{-3} M$ V	log V	Abs	log A
0.4	- 0.398	0.025	-1.60
0.8	- 0.097	0.095	-1.02
1.0	0.00	0.145	-0.84
1.2	0.079	0.220	-0.66
1.6	0.204	0.330	-0.48

La representación gráfica se encuentra en la Fig. 9

La pendiente a la recta, ajustada por mínimos cuadrados, resultó ser 1.9. Esto significa que la relación metal:ligando, es decir Sn(IV):oxina en el complejo es 1:2, relación concordante - con la obtenida por los métodos anteriores.

2.2.- Estudios realizados sobre el complejo precipitado

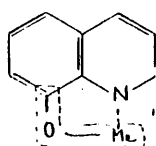
Se preparó el oxinato de Sn(IV) por precipitación, siguiendo el método de Hamaguchi y col. (106). La técnica empleada se detalla a continuación: se toman 15 ml de solución de Sn(IV) de 1.000 ppm en ClH al 10%, se diluye hasta 100 ml y a continuación se le añade 100 ml de solución de oxina al 2% en ClH 0.2N. Se mantiene durante dos horas entre 70-90°. Se obtiene un precipitado amarillo abundante. Se filtra por placa filtrante G.4 y se lava con ClH 3N hasta eliminación completa del exceso de oxina. Se seca a 115°C.

2.2.1.- Espectro IR.-

El espectro de absorción del precipitado oxina-Sn en la región del infrarrojo demuestra el carácter de quelato de este complejo. Se ha obtenido dicho espectro utilizando un espectrofotómetro de IR Perkin-Elmer 125.

A continuación se dan los espectros correspondientes al reactivo puro (Fig. 10) y al complejo desecado (Fig. 11), ambos en fase sólida con BrK como diluyente.

El espectro del complejo presenta una intensa banda de absorción a 1100 cm^{-1} que no aparece en el reactivo puro. Esta banda es característica de todos los complejos "quelatos" de la oxina con los metales y es atribuible (107) a la vibración de los enlaces del tipo:



Esto confirma la naturaleza de complejo "quelato" del precipitado oxina-Sn.

También se observa que el espectro del complejo no presenta las bandas de 1280 y 705 cm^{-1} , bandas asignadas a deformaciones de OH dentro y fuera del plano, es decir, el grupo OH ha sufrido modificación al formarse el complejo.

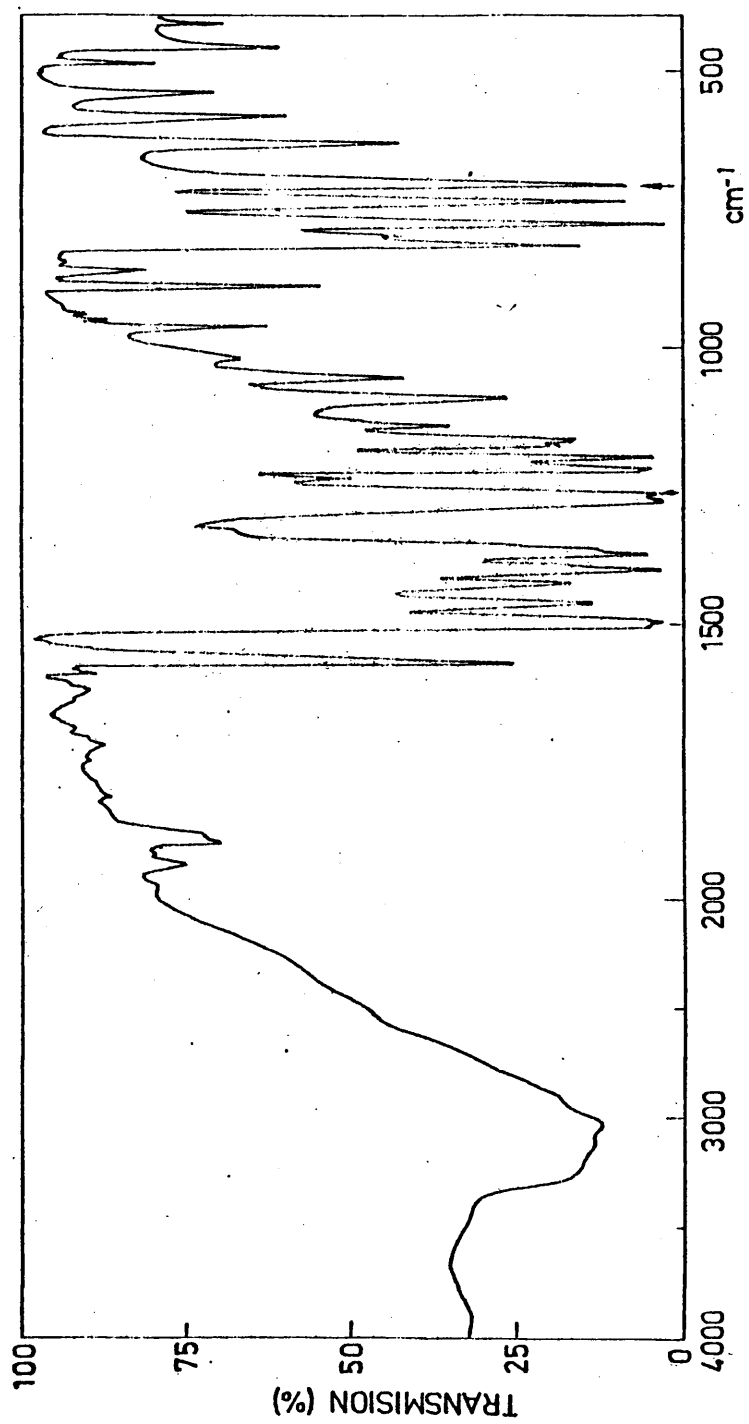


FIG. 10

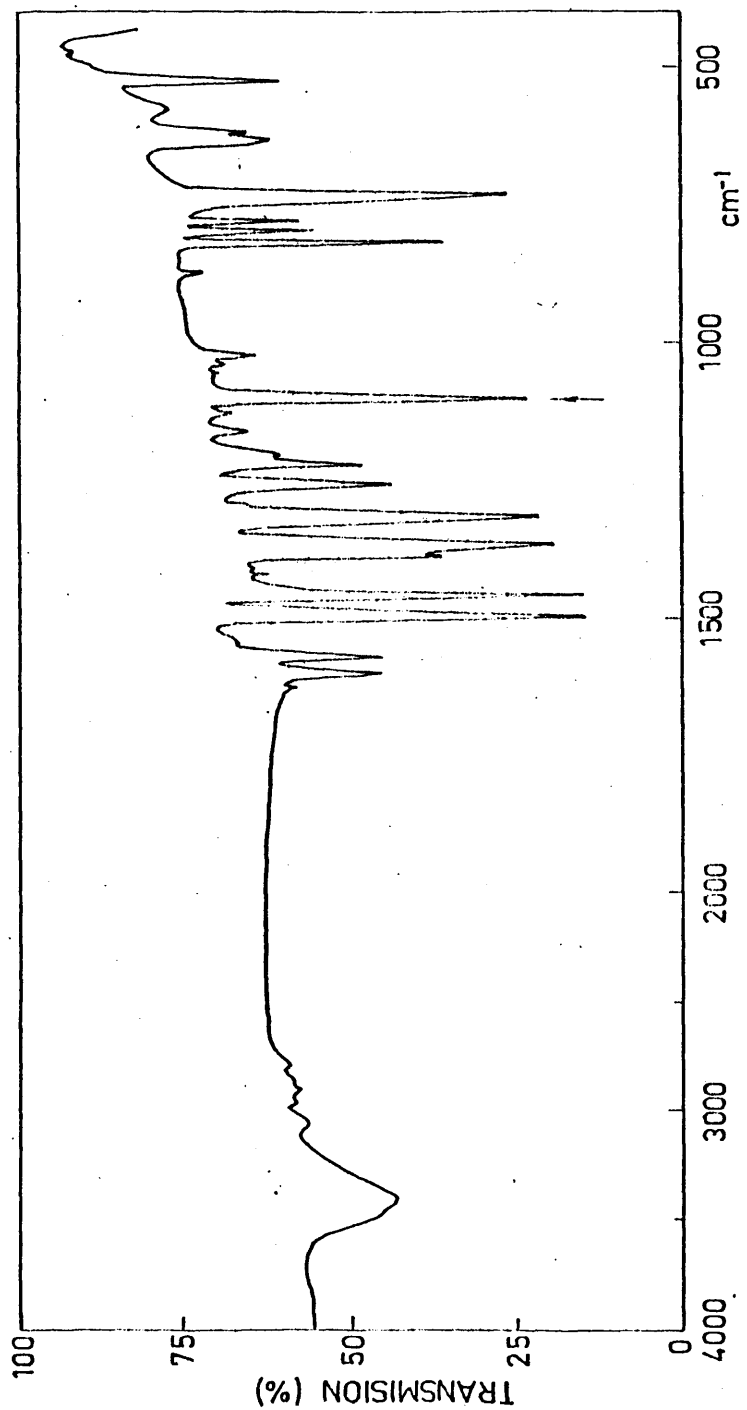


FIG. 11

2.2.2.- Espectro visible-ultravioleta

Se prepararon dos disoluciones pesando 40.2 mg y 20.6 mg del complejo precipitado y disolviendo cada una hasta 100 ml. con cloroformo. A partir de estas disoluciones originales, se realizaron las diluciones correspondientes, con el fin de obtener concentraciones adecuadas del complejo para medir por espectrofotometría.

El espectro visible del complejo disuelto en Cl_3CH (Fig. 12-I) muestra su máxima absorbancia a 380 nm, en tanto que el reactivo oxina disuelto en cloroformo prácticamente no absorbe en todo el visible, presentando un máximo de absorción en el UV a 315 nm (Fig. 12-II).

Se calculó el coeficiente de extinción molar ϵ del complejo obtenido por precipitación disuelto en cloroformo, a la longitud de onda de su máximo (380 nm) para varias diluciones de las soluciones originales.

Los resultados obtenidos se detallan a continuación, en la Tabla X.

TABLA X

$[\text{complejo}]$	Abs(380 nm)	$\epsilon \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
8.42×10^{-5}	0.390	4.63×10^3
1.68×10^{-4}	0.770	4.57×10^3
2.52×10^{-4}	1.070	4.21×10^3
8.63×10^{-5}	0.410	4.75×10^3
1.72×10^{-4}	0.825	4.78×10^3
2.15×10^{-4}	1.038	4.81×10^3

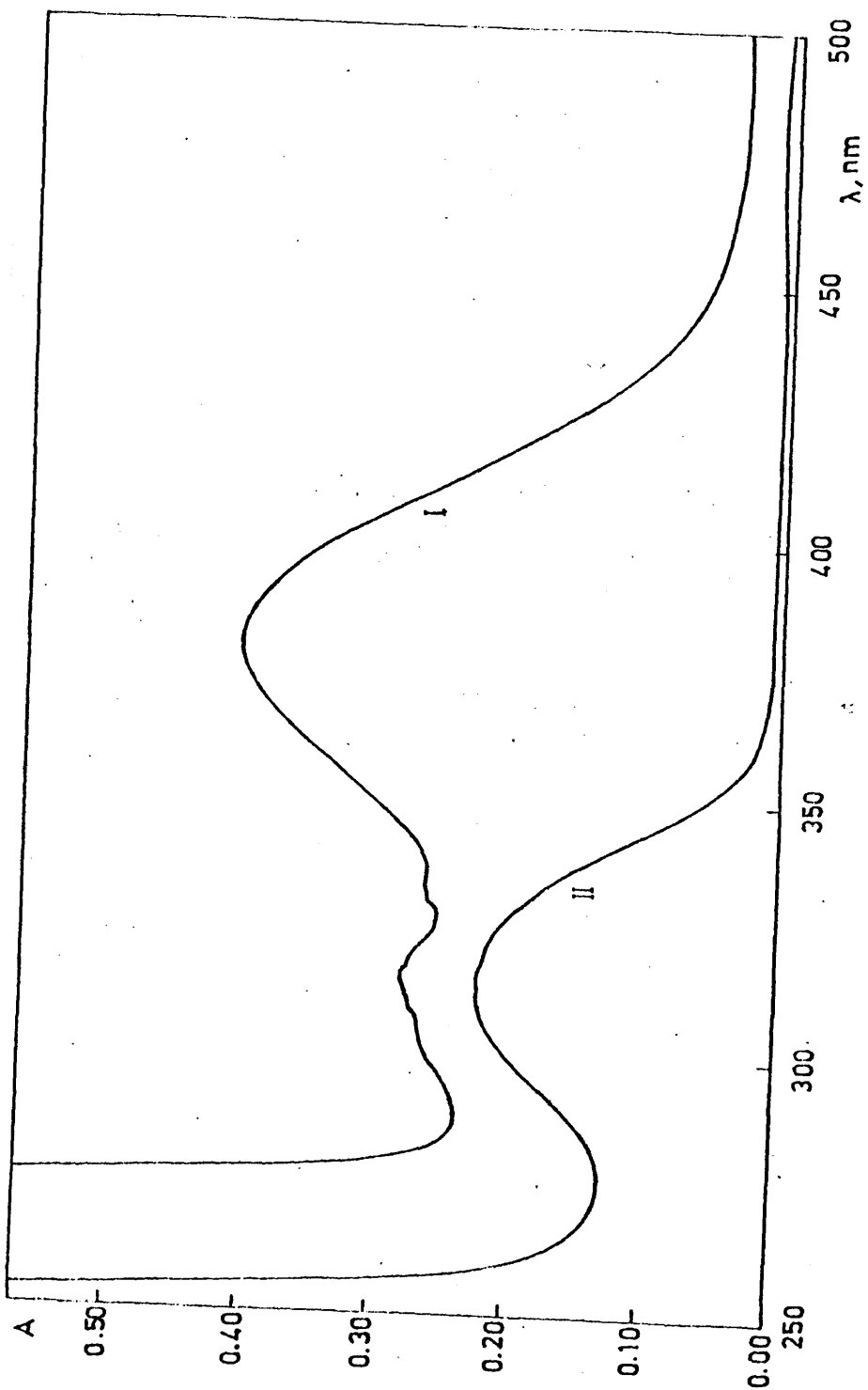


FIG. 12

El valor medio obtenido para ϵ es $4.62 \times 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

El complejo extraído en las condiciones del método general, es decir en exceso de oxina, presenta un máximo de absorción a 382-385 nm y un coeficiente de extinción molar igual a $4.57 \times 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Así pues, los valores de la longitud de onda del máximo de absorción son prácticamente coincidentes si se tiene en cuenta que en el último caso se extrae algo de reactivo junto con el complejo; además, el coeficiente de extinción molar del complejo extraído y del complejo precipitado y disuelto en cloroformo coinciden. En conclusión podemos afirmar que se obtiene el mismo complejo por los dos procedimientos.

En la región ultravioleta se comprobó el escaso interés que ofrece esta zona del espectro desde el punto de vista de la determinación analítica de estaño con la oxina: las bandas de absorción de la oxina (280 y 315 nm) en el ultravioleta, se atribuyen a transiciones electrónicas en el núcleo de la oxiquinoleína, el cual permanece inalterado en el oxinato de estaño; por ello, los espectros correspondientes al reactivo y al complejo son muy similares en dicha región.

2.2.3.- Estudio mediante RMN del complejo

En primer lugar, se hará un breve resumen de las peculiaridades que presentan los espectros de RMN de los compuestos de coordinación del Sn(IV).

Los estudios por R.M.N. de la estructura de compuestos orgánicos del Sn en que existen enlaces carbono-metal (organo-metálicos) es muy abundante y la bibliografía aparece recopilada en un trabajo reciente (108). Sin embargo, la bibliografía referente a los compuestos de coordinación es más escasa y dispersa(109). De ella conviene resumir los siguientes hechos, antes de pasar a interpretar nuestros espectros de RMN.

Primero.- En un compuesto de coordinación pueden existir en general varios isómeros distintos, correspondientes a posiciones no equivalentes de los ligandos, que en principio darían espectros de RMN distintos. Sin embargo, los enlaces metal-ligando suelen ser suficientemente débiles para que, a temperatura ambiente, e-

xista rotura y formación de los mismos, acompañada de cambios de la posición de los ligandos en la esfera de coordinación. Pueden existir por tanto, equilibrios de conversión intramolecular, y si las velocidades de interconversión son altas, el espectro de RMN aparecerá como un promedio de los espectros de todos los isómeros que existan en equilibrio. Este es el caso más frecuente, apareciendo pues un solo espectro promediado del ligando, lo cual simplifica evidentemente su interpretación. Si se disminuye la temperatura suficientemente, la energía térmica puede no bastar para romper los enlaces metal-ligando (velocidad lenta), con lo cual en el espectro RMN aparecerá la suma de los espectros individuales de cada isómero, con intensidades proporcionales a sus concentraciones. A una temperatura intermedia entre ambas, existirá un caso intermedio entre esos dos casos extremos de intercambio intramolecular rápido y lento, en el cual la velocidad del intercambio sea intermedia. Si ocurre esto, en el espectro RMN aparecerán líneas ensanchadas y a frecuencias intermedias (110).

Segundo.- Además del mencionado intercambio intramolecular de ligandos, puede existir un intercambio intermolecular, en que el propio complejo está en equilibrio con el ligando libre que exista en disolución. En un intercambio intermolecular de este tipo en un momento dado una molécula de ligando puede estar libre en disolución y en otro momento ligada al metal. La apariencia del espectro de RMN depende de nuevo de la magnitud de la velocidad de interconversión. Si el intercambio es lento, aparecerán los espectros superpuestos del ligando libre y del ligando unido al complejo. Si el intercambio es rápido, aparecerá un solo espectro promediado del ligando, a una frecuencia intermedia. Si el intercambio tiene una velocidad intermedia, pueden aparecer solo líneas de un ligando promediado, o líneas de dos ligandos, pero en cualquier caso las líneas del espectro de RMN se ensanchan considerablemente.

Tercero.- Cuando el Sn enlaza covalentemente a un compuesto orgánico, las líneas de RMN de ese compuesto no se ensanchan por el hecho de la unión, ni tampoco se desplazan en frecuencia apreciablemente (108, 111). En cambio, la electronegatividad de otros - posibles ligandos del átomo de Sn(Cl, OH, etc.) si influye notablemente en las frecuencias de resonancia de los protones más próximos, transmitiéndose ese efecto a través de los enlaces químicos. En el caso de átomos de Cl, la magnitud del corrimiento de frecuencia es casi proporcional al número de ellos que coordinan con el Sn (111).

Centrándonos en nuestro caso, serán los ligandos monodentados, distintos de la oxina, los responsables máximos de los cambios en frecuencia (positivos o negativos), de los protones de la propia oxina.

Cuarto.- Las constantes de acoplamiento entre protones del ligando, no se modifican apreciablemente al unirse este al átomo de Sn (112), por tanto los multipletes de cada protón no modificarán su aspecto, solo se desplazarán en frecuencia en mayor o menor grado, dependiendo de la presencia de ligandos monodentados, p.e. Cl⁻.

Quinto.- Es de esperar que si realmente se forma un complejo estable, los protones del ligando se acoplen con los núcleos de ¹¹⁹Sn y ¹¹⁷Sn presentes, que son magnéticamente activos ($I \neq 0$),

El acoplamiento Sn-proton se manifestará por la presencia de líneas satélites a ambos lados de cada línea del espectro de protón del ligando. Estos satélites serán dos y simétricos respecto de la línea central (por ser $I = 1/2$, tanto para ¹¹⁷Sn como para ¹¹⁹Sn). La intensidad de cada uno será igual al 85% de la intensidad de la línea central, debido a la abundancia isotópica natural y su separación dependerá del valor de la constante de acoplamiento Sn-protón. Como las constantes de acoplamiento ¹¹⁹Sn-

protón y ^{117}Sn -protón son ligeramente distintas, cada satélite de los antes mencionados se desdobra en dos, que solo aparecen resueltos cuando la constante de acoplamiento Sn-protón es grande.

La aparición de estos satélites es una prueba inequívoca de la formación del complejo.

Estudio de los espectros de RMN.

Condiciones de registro.- Los espectros de RMN de ^1H se registraron en un espectrómetro Fourier (110) de 90 MHz , marca - Bruker, modelo HX-90-E. Las condiciones fueron: tubos de 5 mm. de diámetro, 1200 Hz de anchura de barrido, 1.0 μs de anchura de pulso, 4000 puntos por espectro, temperatura controlada por el accesorio de temperatura variable y 2.000-20.000 acumulaciones por espectro, dependiendo de la concentración del complejo (rango 2-6 mg/ml). Un disolvente adecuado es acetona- d_6 , que permite obtener buena resolución gracias a su baja viscosidad y simultáneamente permite obtener espectros a baja temperatura (hasta -90°C). En algunos casos se utilizó como disolvente alternativo una mezcla (1:1 en volumen) de S_2C y acetona- d_6 , porque así se disminuye la señal residual procedente de la deutерación incompleta de la acetona- d_6 (99.96 %), obteniéndose mejor relación señal/ruido. En el caso del reactivo 2-metil-5,7-dicloroxina, por ser más insoluble, se utilizó cloroformo deutерado (grado de deutерación 99.96%).

Debido a la relativamente baja solubilidad de los complejos en dichos disolventes se trabajó cerca de los límites de sensibilidad, por lo cual fueron necesarias acumulaciones prolongadas (hasta 24 horas), para poder obtener espectros aceptables.

Espectro del reactivo.- El espectro de RMN de ^1H a 90 MHz del reactivo 8-Hidroxiquinoleína(oxina), aparece en la Fig. 13-a

donde se indica la asignación de líneas a cada protón individual. En la Tabla XI aparecen las frecuencias de dichas líneas, así como los desplazamientos químicos (113) de cada protón. Las constantes de acoplamiento entre H2, H3 y H4 son obtenibles directamente: $J_{23} = 4.1$, $J_{24} = 1.4$ y $J_{34} = 8.5$ Hz. El espectro de RMN de la oxina ha sido estudiado (112, 114, 115) y la asignación anterior está de acuerdo con la dada en la bibliografía.

Espectro del complejo.- La Fig. 13-b muestra el espectro RMN del complejo oxina-Sn (IV), obtenido a -30°C, pudiéndose observar cambios notables con relación al del reactivo libre. La Tabla XI muestra las variaciones que experimentan los desplazamientos químicos de los distintos protones. Como ya indicamos antes, son los átomos de Cl que coordinan con el Sn, los responsables de estos aumentos y no el átomo de Sn. El protón H4 (en posición "para" - respecto del N) es el más afectado, seguido de los protones H7 y H6 en "orto" y "meta" respecto del O. Esto concuerda con lo esperado, ya que si la oxina ha enlazado con el Sn a través del N y del O, deben ser las posiciones en "orto" las más afectadas. El protón H2, en "orto" al N tiene un comportamiento anormal, porque su frecuencia no aumenta sino que disminuye ligeramente y al mismo tiempo es el que aparece más ensanchado de todos. Los protones H5 y H7 tienen ahora frecuencias muy próximas. Las líneas con su asignación a cada protón aparecen en la Fig. 13-b.

La adición de oxina sólida a la muestra, origina la aparición de nuevas líneas correspondientes a oxina libre, pero no ensancha ni desplaza las líneas asignadas al complejo, lo que indica que no existe intercambio intermolecular entre las especies oxina libre y oxina ligada, (o si existe ese intercambio es muy lento). Este comportamiento es similar al de complejos parecidos de Torio y Uranio (115).

TABLA XI

Desplazamientos químicos (δ) de ^1H , del reactivo 8-hidroxiquinoleína y de su complejo con Sn(IV) en presencia de ión cloruro

	Reactivo a 23°C		Complejo a -30°C		Complejo a 25°C	
Protón	Líneas *	δ	Líneas	$\Delta\delta^{**}$	Líneas	$\Delta\delta$
H ₂	794.6	791.9	787.0	- 7.9	~ 785	- 7
	793.2		781.1		(muy ancha)	
	790.5					
	789.1					
H ₄	749.7	744.7	787.0	+38.5	~ 778	+33
	748.0		779.4		(muy ancha)	
	741.2					
	739.8					
H ₃	683.1	676.8	700.7	+17.6	701.0	+18.6
	679.0		~ 697		697.5	
	674.6		~ 692		~ 694	
	670.5		~ 688		~ 689	
H ₆	680.5	669.8	693.3	+22.5	693.7	+20.1
	672.3		693.0		690.8	
	667.3		691.6		689.3	
	659.1		688.4		685.8	
H ₅	---	665.4	~ 682	+ 8.1	---	+ 4.5
	665.8		674.0		669.9	
	664.9		673.0		669.8	
	---		~ 665		---	
H ₇	642.0	637.6	---	+26.2	---	+25
	639.7		667.3		662.6	
	635.6		666.3		662.5	
	633.2		---		---	

* frecuencias de líneas en Hz, y referidas al disolvente, d-acetona=184.6 Hz (2.05 ppm).

** $\Delta\delta$ (variación del desplazamiento químico) $\approx \delta_{\text{complejo}} - \delta_{\text{reactivo}}$

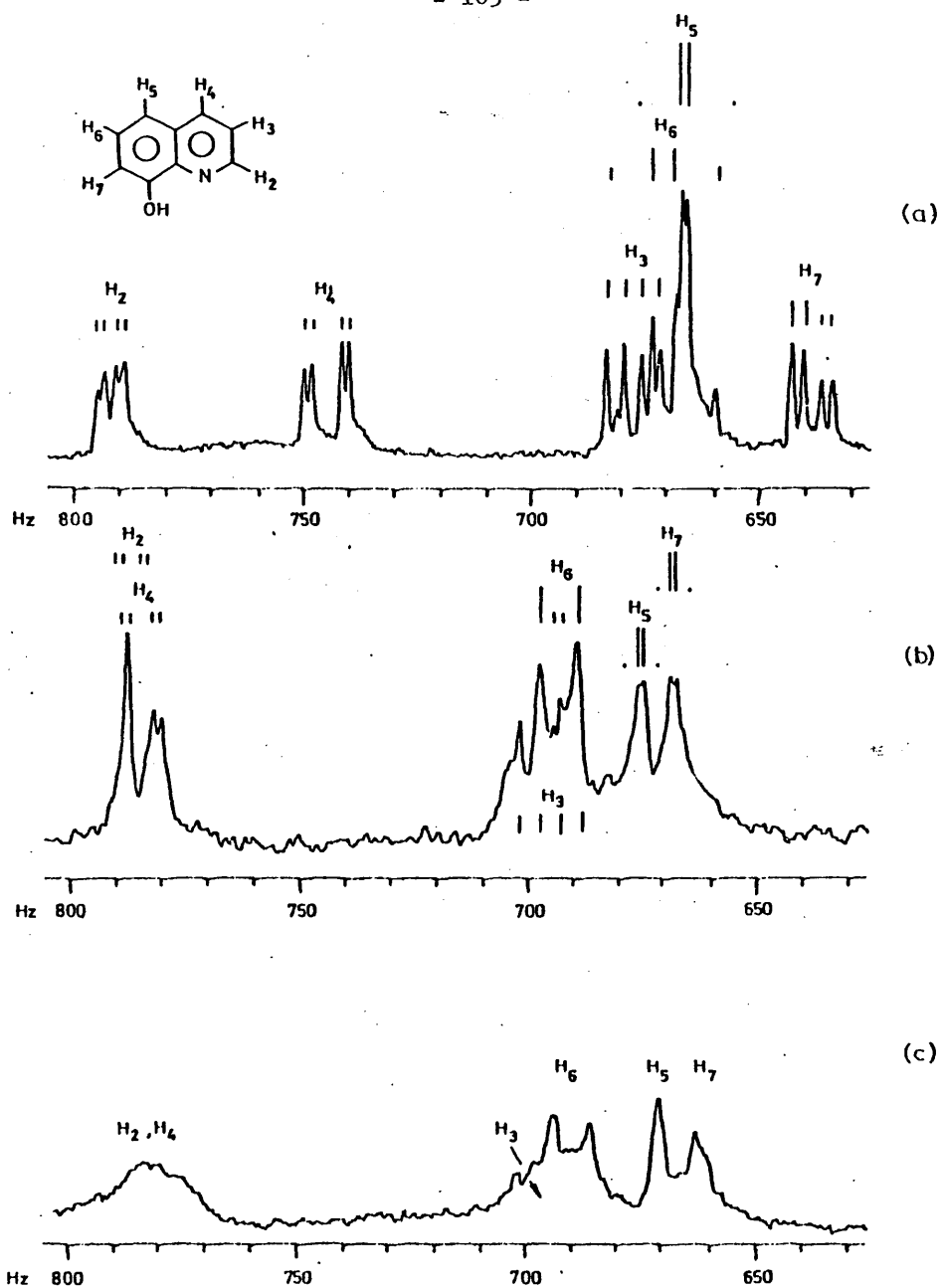


FIG. 13. Espectros RMN de ^1H (90 MHz) en S_2C + acetona- d_6 (1:1)
 (a) oxina libre a 25°C
 (b) complejo con Sn(IV) y cloruros a -30°C
 (c) (b) a +25°C

Al aumentar gradualmente la temperatura, se observa un ensanchamiento progresivo de las líneas, siendo los protones H2 y H4 los más afectados (ver Fig. 13-c). El caso límite de intercambio rápido, en que se obtendrían de nuevo líneas finas, está por encima de 40°C, temperatura máxima alcanzable con el disolvente utilizado. Este complejo muestra, pues, un equilibrio de conversión que en principio es atribuible a intercambio intramolecular entre los distintos isómeros posibles en complejos de este tipo, dado que la adición de oxina libre no afecta apreciablemente al equilibrio. La deficiente relación señal/ruido que se obtiene, impide cualquier intento de análisis de este equilibrio así como la observación de los satélites de Sn debidos a acoplamiento Sn-¹H.

En resumen, los espectros de RMN de protón, permiten afirmar que la oxina se ha unido al Sn por los átomos de N y O y que el complejo formado presenta un equilibrio de conversión intramolecular observable en el rango de temperaturas -30°C a + 40°C.

2.2.4.- Análisis elemental

Realizado el análisis elemental en el precipitado obtenido, previamente purificado, se obtienen los resultados que se dan en la Tabla XII junto con los teóricos calculados suponiendo la fórmula $\text{Sn Cl}_2(\text{ox})_2$

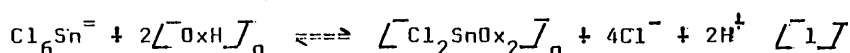
TABLA XII

	% Teor.	% Exp.
C	45.22	45.21
H	2.51	2.80
N	5.86	5.91
Cl	14.86	13.19
Sn	24.85	25.15

Estos resultados confirman claramente que la fórmula más probable del compuesto extraído, o precipitado, es $\text{Sn Cl}_2(\text{Ox})_2$.

II.3.- CALCULO DE LA CONSTANTE DE EXTRACCION DEL SISTEMA

De acuerdo con todos los resultados experimentales anteriormente expuestos, el equilibrio de reparto del sistema se puede establecer de acuerdo con el siguiente esquema



siendo la constante de extracción que regula dicho equilibrio heterogéneo:

$$K_{\text{ext}} = \frac{[\text{Cl}_2\text{SnOx}_2]_0 [\text{Cl}^-]^4 [\text{H}^+]^2}{[\text{Cl}_6\text{Sn}^-] [\text{OxH}]_0^2}$$

Como se trabaja en presencia de una gran concentración de Cl^- (0,2M) se supone que todo el Sn(IV) (concentración $\approx 8 \times 10^{-5}\text{M}$), en la fase acuosa está en forma de complejo $[\text{Cl}_6\text{Sn}^-]$ (116).

Como en el procedimiento establecido se trabaja a un pH fijo y con una concentración de ión Cl^- constante e igual a 0.2M, se puede definir una constante condicional para dichas condiciones de trabajo que será

$$K'_{\text{ext}} = \frac{[\text{Cl}_2\text{SnOx}_2]_0}{[\text{Cl}_6\text{Sn}^-] [\text{OxH}]_0^2} = K_{\text{ext}} \cdot [\text{Cl}^-]^4 [\text{H}^+]^2$$

y siendo D' el coeficiente de reparto condicional del metal

$$D' = \frac{[\text{Cl}_2\text{SnOx}_2]_0}{[\text{Cl}_6\text{Sn}^-]}$$

resulta.

$$K'_{\text{ext}} = \frac{D'}{[\text{OxH}]_0^2}$$

Despejando D' y tomando logaritmos obtenemos la expresión

$$\log D' = \log K'_{\text{ext}} + 2 \log [\text{OxH}]_0$$

Representando $\log D'$ frente a $\log \overline{[OxH]}_0$ deberíamos obtener una recta de pendiente 2 y cuya ordenada en el origen nos permitirá calcular K'_{ext} .

En consecuencia se procedió a determinar experimentalmente $\log D'$ en función de concentraciones crecientes del reactivo OxH en condiciones de extracción no cuantitativa (100). Los resultados para la extracción de 100 μg de Sn en las condiciones del procedimiento general, excepto para la concentración total de OxH se dan en la Tabla XIII.

TABLA XIII

Abs	D'	$\log D'$	$\overline{[OxH]}_0$	$\log \overline{[OxH]}_0$
0,050	0,069	-1.161	0.228×10^{-4}	-4.64
0.095	0.139	-0.855	0.232×10^{-4}	-4.46
0.150	0.240	-0.620	0.456×10^{-4}	-4.34
0.222	0.401	-0.396	0.570×10^{-4}	-4.24
0.272	0.541	-0.267	0.685×10^{-4}	-4.16
0.382	0.972	-0.012	0.913×10^{-4}	-4.04

NOTA:

$$\overline{[OxH]}_0 = \frac{\overline{[OxH]}_T}{1 + \frac{\overline{[H^+]}_T}{K_1}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{K_{DR}}{K_1}}$$

La representación gráfica se encuentra en la Fig. 14. La pendiente de la recta obtenida es 1.93, valor que confirma la relación estequiométrica Sn: oxina 1:2, obtenida por los métodos anteriores.

La ordenada en el origen es 7.75 siendo por tanto la constante condicional de extracción K'_{ext} igual a $10^{7.75}$.

El rendimiento de la extracción determinado experimentalmente en las condiciones del método resultó ser de $100.4\% \pm 11\%$ cuando se analizó el Sn (IV) mediante espectrofotometría de absorción atómica y mayor del 99% analizado mediante la técnica de emisión de Plasma I.C.P.

Este dato corrobora el valor obtenido de la constante condicional de extracción.

En efecto

$$D' = K'_{ext} [OxH]_o^2$$

en las condiciones del método $C_T^{oxina} = 6.9 \times 10^{-2} M$ luego $[OxH]_o = 4.6 \times 10^{-3}$. Sustituyendo este valor y K'_{ext} por su valor obtenido resulta

$$D' = 10^{7.75} \cdot (4.6)^2 \cdot 10^{-6} = 1190$$

y como es sabido, a este D' le corresponde un rendimiento de extracción superior al 99%.

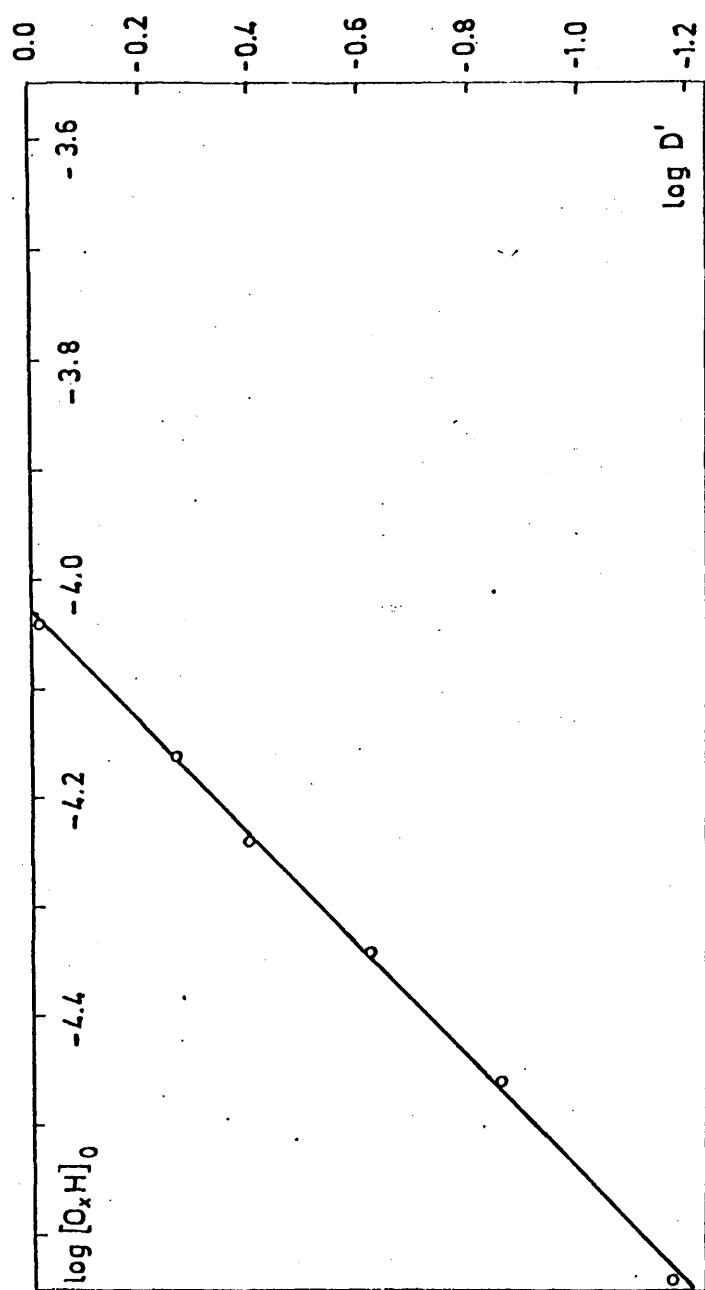


FIG. 14

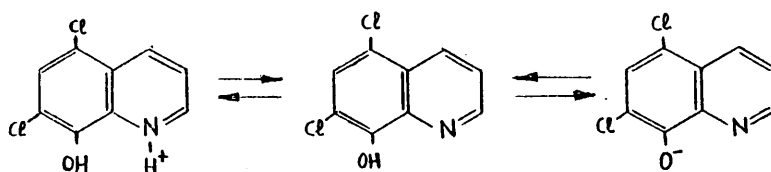
B.III.- ESTUDIO DE LA 5,7 DICLORO-8-HIDROXIQUINOLEINA
COMO REACTIVO PARA LA ESPECTROFOTOMETRIA EX-
TRACTIVA DEL Sn(IV) .



BIBLIOTECA

Como se ha dicho anteriormente, los derivados dihalogenados de la oxina, podrían formar complejos estables con Sn en soluciones más ácidas que la oxina, mejorando de este modo su baja selectividad como reactivo analítico.

Las constantes de acidez correspondientes a la 5,7 dicloroxina



tienen los valores $pK_1 = 2.9$ y $pK_2 = 7.4$ (69) lo que indica la mayor acidez de este reactivo respecto a la oxina; es decir la dicloroxina es capaz de originar el anión dicloroxinato, que es el que forma el quelato con los cationes, a pH notablemente más bajos que los correspondientes a la oxina. En consecuencia, cabe esperar la formación de complejos de este reactivo con el Sn(IV) en medios francamente ácidos. Los ensayos preliminares (72) demostraron que las disoluciones clorofórmicas de Cl_2OxH extraen de hecho, al Sn(IV) desde medio ClH 2M y, por consiguiente podrían constituir una técnica de extracción más selectiva que la expuesta en el capítulo anterior, realizada con el reactivo 8-hidroxiquinoleína.

Por ello, nuestro primer objetivo fué establecer el rango de acidez de la fase acuosa para el cual la extracción del estaño con Cl_2OxH es máxima. También es importante conocer la influencia que la naturaleza del ácido mineral empleado ejerce sobre la extracción y posterior determinación espectrofotométrica. En consecuencia, se inició el trabajo estudiando la extracción en función de la acidez, utilizando los medios ClH , $NO_3 H$, $SO_4 H_2$ y $ClO_4 H$.

III.1.- ESTUDIO DE LA EXTRACCION DEL Sn(IV) CON Cl_2OxH EN CLOROFORMO DESDE DISTINTOS MEDIOS ACIDOS.

Los ensayos realizados demostraron que el medio clorhídrico no era el adecuado para la determinación espectrofotométrica del Sn(IV) ya que a medida que aumenta la concentración molar en ácido se produce una gran absorción por parte de los blancos, debido a la formación de pares iónicos, Cl_2OxH^+ , Cl^- que se extraen en cloroformo, presentando una banda de absorción a 400 nm. (117), de tal manera que la absorción del complejo frente al blanco disminuye, sin que tal fenómeno pueda achacarse a una disminución en el % de extracción.

También la utilización del ácido nítrico debió desecharse porque, para todas las concentraciones, el reactivo sufre un cierto grado de nitración, tomando coloraciones fuertemente anaranjadas, tanto en la fase acuosa como en la fase orgánica, que impiden el estudio espectrofotométrico.

El empleo de los ácidos sulfúrico y perclórico como medio de ajustar la acidez, permite obviar los dos inconvenientes encontrados al utilizar ClH o NO_3H , por lo cual, se estudió la extracción del Sn(IV) con este reactivo desde medio sulfúrico y desde medio perclórico, siguiendo el método operatorio que se detalla a continuación:

- Procedimiento operatorio general.

Se establece para los posteriores experimentos el siguiente procedimiento general. En embudo de extracción de 100 ml, se adicionan "a" ml de solución de Sn(IV) de concentración 10, 20 ó 100 ppm. según el caso (preparadas a diario a partir de la solución de reserva de 1000 ppm) y "b" ml del ácido en estudio. Posteriormente se añaden 10 ml de solución de dicloroxina en cloroformo.

mo al 1% y se deja reposar durante 10 minutos para que se produzca totalmente la reacción. A continuación y solamente cuando sea necesario para obtener el pH adecuado, se añade amoníaco. En todos los casos se completa la fase acuosa con agua bidestilada hasta 10 ml. Se extrae el Sn(IV) agitando manualmente durante 4 minutos. Se deja que se separen las fases, pasando la fase orgánica a través de papel de filtro Whatman nº 1 para eliminar el agua dispersa y se mide la absorbancia del extracto orgánico frente a disolvente y frente a blanco análogo.

1.1.- Extracción desde medio sulfúrico.

- Estudio espectrofotométrico preliminar.-

Los estudios espectrofotométricos se iniciaron registrando a) espectro de absorción del reactivo extraído en cloroformo desde una fase acuosa de pH = 2.6 frente a cloroformo, b) espectro de absorción del posible complejo $\text{Cl}_2\text{Ox-Sn(IV)}$ extraído en cloroformo desde la misma fase acuosa de pH = 2.6 frente a cloroformo, y c) espectro de absorción del complejo $\text{Cl}_2\text{Ox-Sn(IV)}$, extraído en cloroformo en las mismas condiciones anteriores, frente a blanco de reactivo.

Los resultados experimentales obtenidos se muestran en la Fig. 15, (espectros a, b y c respectivamente) donde se observa que la longitud de onda de máxima absorción del reactivo se encuentra en la zona U.V., y el espectro de absorción del complejo $\text{Cl}_2\text{Ox-Sn(IV)}$, filtrado frente a blanco de reactivo, exhibe un máximo de absorción a 390 nm. Esta es la longitud de onda seleccionada para realizar las medidas en los experimentos posteriores.

- Influencia de la concentración de ácido sulfúrico y del pH.-

Se comprobó que el complejo no se forma a partir de una

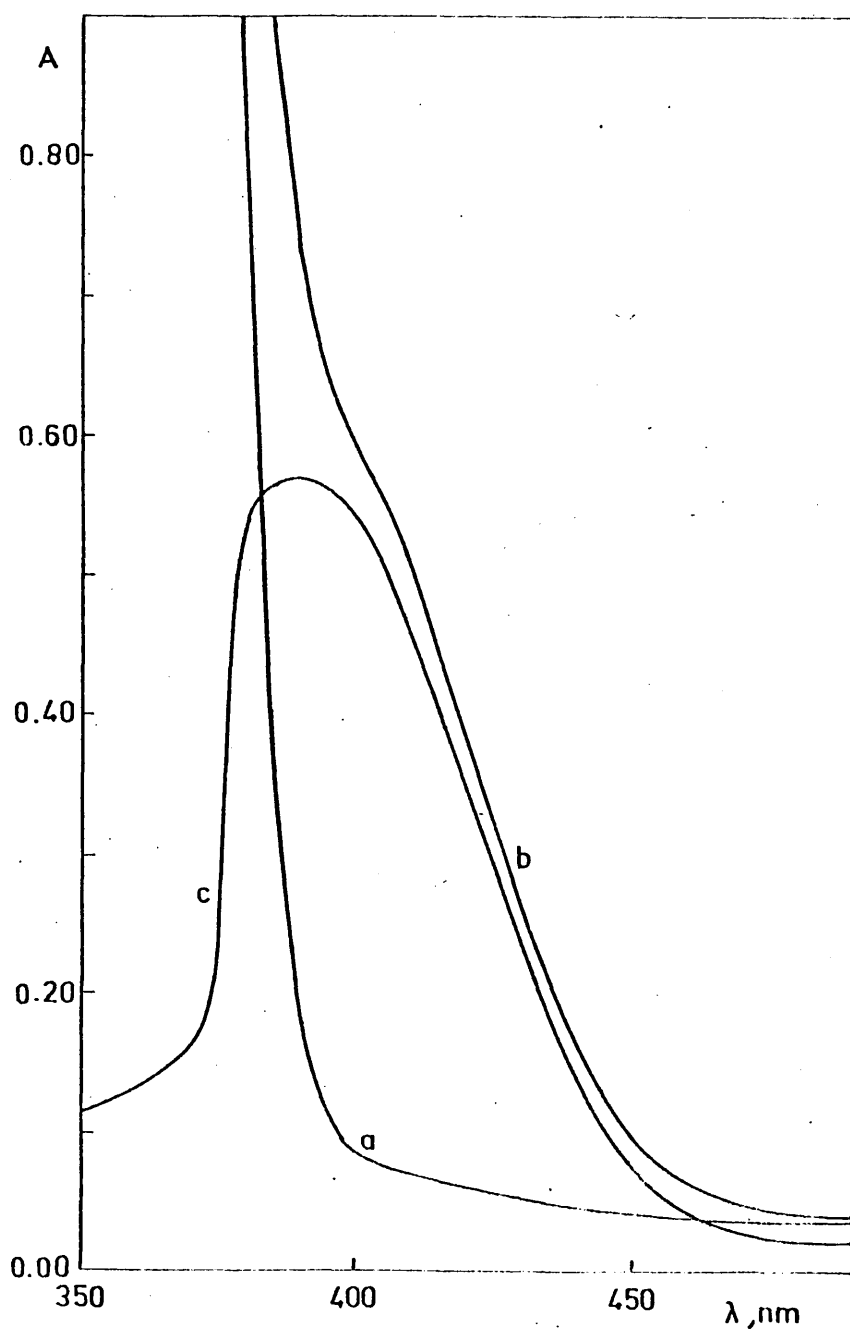


FIG. 15

acidez superior a 1M en SO_4H_2 . Por ello, se realizó una serie de experiencias para la obtención de la curva de extracción en función del pH, siguiendo el procedimiento general. Se obtuvieron los resultados que se consignan en la Tabla XIV cuya representación gráfica se encuentra en la Fig. 16. Los valores de la absorbancia se miden a 390 nm. La cantidad de Sn en la fase acuosa es de 50 μg .

TABLA XIV

Influencia del pH (medio sulfúrico)

$[\text{SO}_4\text{H}_2]$	pH	Abs _T	Abs _B	Abs
2M	-	0.070	0.070	0.000
1.5M	-	0.190	0.040	0.110
1M	-	0.390	0.120	0.245
0.5M	-	0.640	0.190	0.478
0.3M	-	0.676	0.175	0.501
	1.0	0.748	0.230	0.518
	2.0	0.820	0.281	0.542
	2.5	0.803	0.279	0.523
	3.0	0.827	0.284	0.540
	4.0	0.810	0.280	0.530
	6.0	0.860	0.310	0.550
	9.0	0.920	0.430	0.490

Se observa que desde pH = 1 hasta pH= 9 el complejo formado por el Sn(IV) con el reactivo dicloroxina, se extrae en cloroformo.

1.2.- Extracción desde medio perclórico.

La mayor solubilidad de las sales derivadas del ácido

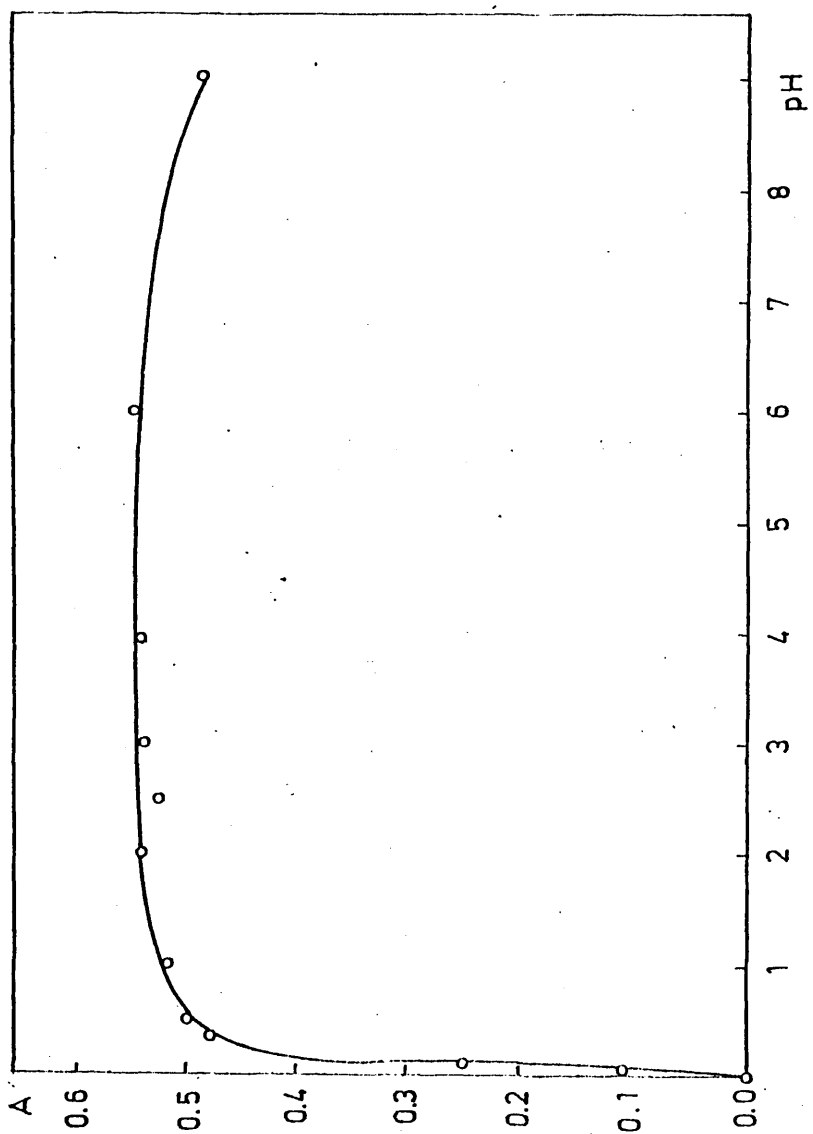


FIG. 16

perclórico, respecto a las que puede formar el ácido sulfúrico nos llevó a estudiar el ClO_4H como ácido mineral para ajustar la acidez de extracción del Sn(IV) con dicloroxina en cloroformo.

- Características espectrales del complejo extraído.-

Con el fin de realizar la comprobación de que el empleo de otro medio de extracción no alteraba la naturaleza del complejo extraído, se llevó a cabo, como antes, el registro de los siguientes espectros:

- a.- Blanco de reactivos extraído en las mismas condiciones frente a cloroformo.
- b.- Complejo $\text{Cl}_2\text{Ox-Sn(IV)}$ extraído en cloroformo desde medio perclórico frente a cloroformo.
- c.- Complejo $\text{Cl}_2\text{Ox-Sn(IV)}$ extraído en cloroformo, desde medio perclórico, frente a blanco de reactivo.

Los espectros demuestran que el complejo extraído es idéntico al obtenido desde medio sulfúrico, ya que aparece el máximo de absorción a 390 nm como anteriormente y el coeficiente de extinción molar es idéntico. Así pues, el complejo que se forma es el mismo. Las condiciones experimentales utilizadas son las del método operatorio, extrayendo 50 μg totales de estaño.

- Influencia de la concentración de ácido perclórico y del pH.-

Al igual que en el caso del medio sulfúrico, se estudió la extracción del complejo formado en medio muy ácido comprobándose que no se extrae a partir de una acidez perclórica 1M. En consecuencia se procedió a ensayar la influencia del pH sobre la extracción.

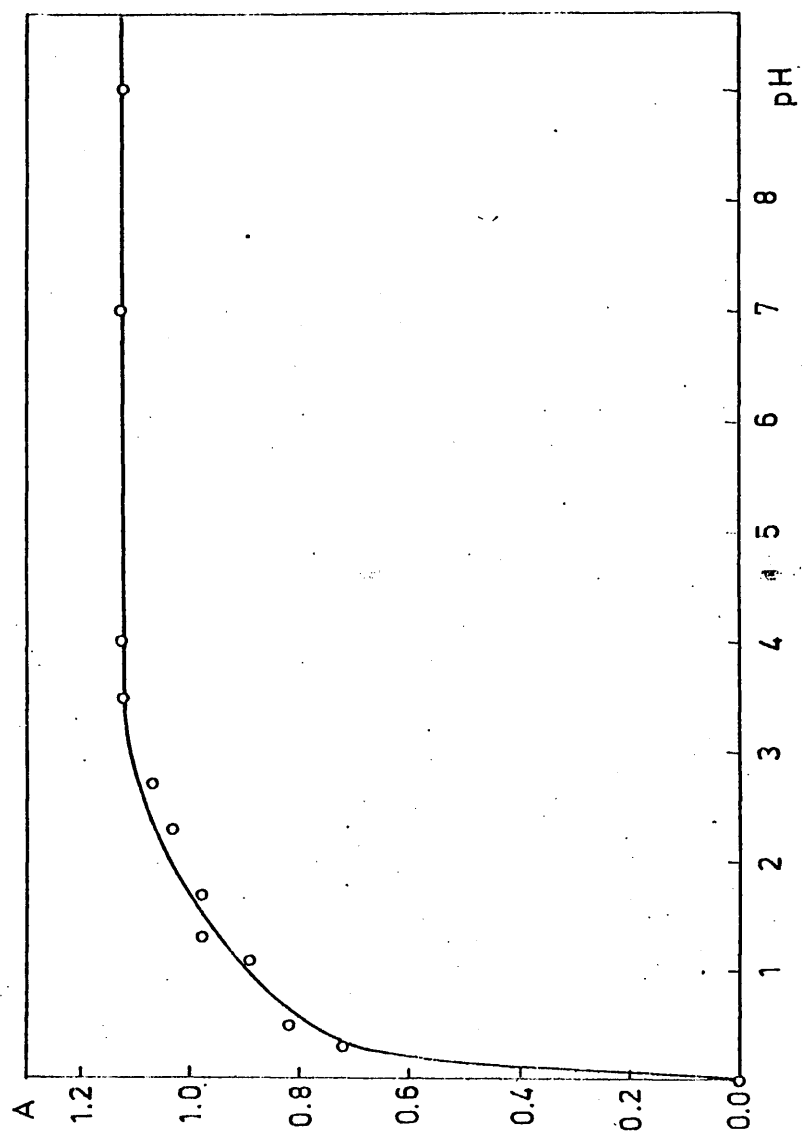
Este estudio se realizó en las mismas condiciones mencio-

nadas anteriormente, pero extrayendo 100 μg totales de Sn. Se observó que a $\text{pH} = 0$ el complejo no se forma. Si se aumenta el pH gradualmente, se inicia la formación del complejo correspondiente de λ de max. absorción igual a 390 nm alcánzándose una extracción prácticamente onstante a partir de $\text{pH} = 3$ y hasta $\text{pH} = 9$, como se ve en los resultados consignados en la Tabla XV y representados gráficamente en la Fig. 17

TABLA XV

Influencia del pH (medio perclórico)

pH	λ_{max}	$\text{Abs}(\lambda_{\text{max}})$
0.0	-	0.000
0.3	395	0.720
0.5	390	0.820
1.1	390	0.890
1.3	390	0.980
1.7	390	0.980
2.3	390	1.03
2.7	390	1.07
3.5	390	1.12
4.0	390	1.12
7.0	390	1.12
8.9	390	1.12



III.2.- ESTUDIO DEL COMPLEJO $\text{Cl}_2\text{Ox-Sn(IV)}$

2.1.- Establecimiento de las condiciones experimentales optimas.

- Características espectrales e influencia del pH del medio acuoso.-

Como se había observado en los estudios ya realizados el complejo formado presenta el máximo de absorción a 390 nm y el coeficiente de extinción molar calculado es $1.25 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, siendo la extracción completa en el rango de pH comprendido entre 1 y 9 como puede verse en la Fig. 16. Se eligió un pH de 2 y el medio sulfúrico.

- Efecto del tampon AcH/Ac^- .-

Se observó que originaba un decrecimiento de la Abs y además las medidas eran menos reproducibles por lo que se hizo el estudio prescindiendo de la adición de tampón.

- Efecto del orden de adición de los reactivos.-

Se probaron dos ordenes de adición distintos. Uno de ellos fué adicionar el reactivo en medio ácido y después ajustar el pH y en el otro se añadió el reactivo cuando el pH del medio estaba ajustado al pH deseado. Para una misma cantidad de Sn(IV) ($50 \mu\text{g}$) siguiendo, el primer orden se obtuvo $\text{Abs} = 0.540$ y siguiendo el orden II se obtuvo un $\text{Abs} = 0.350$. Esto es debido a que el Sn(IV) a medida que el pH es más alto sufre reacciones de hidrólisis. Una vez que el estaño está hidrolizado, la formación del oxinato es muy lenta.

Se estudió en ambos casos que influencia tenía el tiempo de agitación (obteniéndose para el orden I los datos consignados en la Tabla XVI y para el orden II los consignados en la Tabla XVII)

comprobándose que en el caso del orden II hay un aumento de la absorbancia con el tiempo de agitación, lo que indica que para que se alcanzase el equilibrio haría falta un tiempo largo, - mientras que si se sigue el orden I la absorbancia permanece cte. a partir de los 4 minutos. Por tanto se elige el orden I.

TABLA XVI

$t_{\text{(agit)}}$	Abs
4 min.	0.590
15 min	0.590
1 h	0.590
2 h	0.570
3 h	0.570
4 h 30 min	0.565

TABLA XVII

$t_{\text{(agit)}}$	Abs
1 h	0.330
2 h	0.348
3 h	0.350
6 h	0.395

- Efecto del exceso de reactivo.-

Variando la concentración de la solución de dicloroxina en cloroformo, se obtuvieron los resultados experimentales consignados en la Tabla XVIII

TABLA XVIII

conc. Cl ₂ OxH	Abs
%	
0.25	0.380
0.50	0.505
0.75	0.520
1.0	0.525
sat.	0.518

A partir de una solución de 0.75% de dicloroxina (P/V), la absorbancia permanece prácticamente constante. Para asegurar en todo momento la extracción total, es aconsejable utilizar un ligero exceso sobre este valor. Por ello se elige la concentración 1% para los siguientes experimentos.

- Estabilidad del extracto orgánico con el tiempo.-

Con el fin de determinar la estabilidad del color amarillo de la disolución del complejo, se hizo un estudio de la variación de la absorbancia con el tiempo transcurrido después de la extracción, obteniéndose los resultados que aparecen en la Tabla XIX.

TABLA XIX

t	Abs
0 min	0.535
7 min	0.535
20 min	0.540
40 min	0.542
1 h 30 min	0.530
24 h	0.540

Se puede observar que la absorbancia permanente virtualmente constante hasta 24 h, máximo ensayado.

2.2.- Estequiometría del complejo $\text{Cl}_2\text{Ox-Sn(IV)}$

En orden al establecimiento de la fórmula estequiométrica del complejo $\text{Sn(IV)-Cl}_2\text{Ox}$ se han realizado una serie de estudios que se pasan a exponer a continuación. Para mayor claridad, se dividen en dos partes: siendo una de ellas, estudios espectrofotométricos del complejo extraído en una fase orgánica de cloroformo y la otra los estudios realizados sobre el complejo sólido, obtenido por evaporación del cloroformo.

2.2.1. Métodos espectrofotométricos

Se ensayaron en primer lugar los siguientes métodos espectrofotométricos de determinación de las fórmulas de los complejos en disolución: Método de la relación molar, método de las variaciones continuas isomolares, método de las rectas de Asmus y método de Edmons y Birnbaum. Posteriormente se pasó a aplicar el método de extracción líquido-líquido denominado de desplazamiento del equilibrio (8.1.3.2.) para determinación de fórmulas de complejos antes descrito, utilizándose como agente complejante auxiliar el ácido oxálico. Este método se efectuó en presencia de gran exceso de reactivo.

Método de las relaciones molares

Se preparó una serie de embudos siguiendo el procedimiento extractivo-espectrofotométrico general.

La concentración de metal se mantuvo constante e igual a $4.25 \times 10^{-4} \text{ M}$. La concentración de ligando se varió de $2.13 \times 10^{-4} \text{ M}$ a $4.25 \times 10^{-2} \text{ M}$ de manera que se estudió el intervalo de 0.5 a 100 de

de C_L/C_M midiendo la absorbancia frente a Cl_3CH y restándole la absorbancia del reactivo total a la λ seleccionada de 390 nm, característica del complejo.

El pH se ajustó a 2.5 ± 0.15 con solución de NH_4OH 5N.

Los resultados experimentales obtenidos se encuentran en la tabla XX y representados gráficamente en la Fig. 18. En ella se puede observar que el punto de corte de las tangentes a ambos lados de la curva se produce para la relación molar C_L/C_M igual a 4.15.

Parece ser que el punto de corte se encuentra desplazado positivamente de la posición estequiométrica, lo que indica, como ya se refirió en la descripción del método (8.1.3.1.) que los complejos presentes están notoriamente disociados.

TABLA XX

C_L/C_M	Abs _T	Abs _{B:}	Abs
0.5	0.029	0.007	0.022
1.0	0.108	0.015	0.093
1.5	0.187	0.020	0.167
1.7	0.305	0.023	0.282
2.0	0.392	0.025	0.367
2.2	0.410	0.030	0.380
2.5	0.670	0.033	0.637
3.0	0.820	0.040	0.780
3.5	0.920	0.045	0.875
4.0	1.070	0.050	1.020
5.0	1.250	0.065	1.185
10	1.300	0.035	1.265
25	1.400	0.085	1.315
50	1.400	0.167	1.233
100	1.400	0.200	1.200

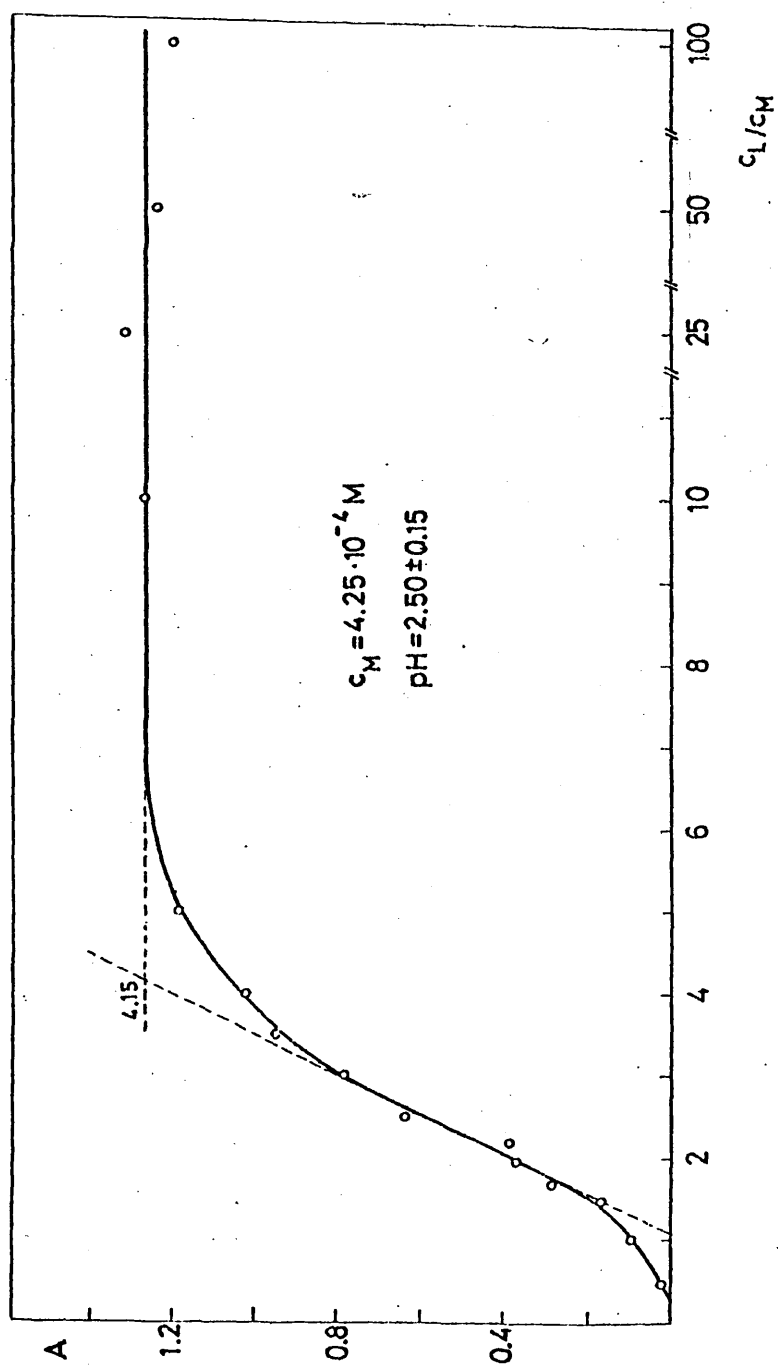


Fig. 18

Otro hecho interesante a observar en dicha representación es la presencia en la misma de un punto de inflexión (forma de S), lo que indicaría según lo expuesto en la descripción de este método o bien en la del método de las rectas de Asmus (B.I.3.1) que la relación Sn(IV)-Dicloroxina es distinta de 1.

Método de las rectas de Asmus

Los datos experimentales obtenidos al aplicar al sistema Sn(IV)-Dicloroxina el método de las relaciones molares, en la serie que se mantiene fija la concentración de Sn(IV) y se varía la de reactivo (Fig. 18) fueron utilizados con objeto de llevar a cabo el método de Asmus.

Los valores que se emplearon fueron los que correspondían a relaciones molares más pequeñas, con objeto de que se cumpliera la condición que exige el método ($C_{\text{inicial}} \approx C_{\text{L equilibrio}}$; $C_{\text{complejo}} \approx 0$).

La aplicación del mismo consiste en representar $1/A$ frente a $1/v^n$, siendo v el volumen adicionado de la especie que varía su concentración a lo largo de la serie y " n " un coeficiente que representa la posible relación estequiométrica existente entre el ión Sn(IV) y la Dicloroxina.

En nuestro caso los valores dados a " n " han sido 1, 2 y 3, correspondientes a las estequiometrias ML_1 , ML_2 y ML_3 .

Los resultados del tratamiento matemático de Asmus a los datos experimentales obtenidos al aplicar el método de la relación molar, se encuentran en la Tabla XXI.

TABLA XXI

ml Reactivo V $4.25 \times 10^{-3} M$	$1/V^n$			A	1/A
	n = 1	n = 2	n = 3		
0.5	2.00	4.00	8.00	0.022	45.4
1.0	1.00	1.00	1.00	0.093	10.7
1.5	0.66	0.44	0.296	0.167	5.98
1.7	0.59	0.34	0.203	0.282	3.54
2.0	0.50	0.25	0.125	0.367	2.72
2.2	0.45	0.20	0.0939	0.380	2.63

En la Fig. 19 se puede observar que al representar $1/A$ frente a $1/V^n$ se obtiene una recta para el caso en que $n = 2$, lo cual implica una relación estequiométrica Sn(IV): Dicloroxina 1:2.

Método de Edmons y Birnbaum

Este método como se expuso en la parte teórica (B.I.3.1.), permite hallar la relación estequiométrica de complejos muy débiles.

Se utilizan en este método los datos experimentales que aparecen en la Tabla XX, correspondientes a la serie de relaciones molares en que se mantiene fija la concentración de Sn(IV) y se varia la de reactivo. Se emplearon los valores correspondientes a relaciones molares más pequeñas, pues este método también exige que se cumpla la condición:

$$(C_L \text{ inicial} \approx C_L \text{ equilibrio}; C_{\text{complejo}} \approx 0)$$

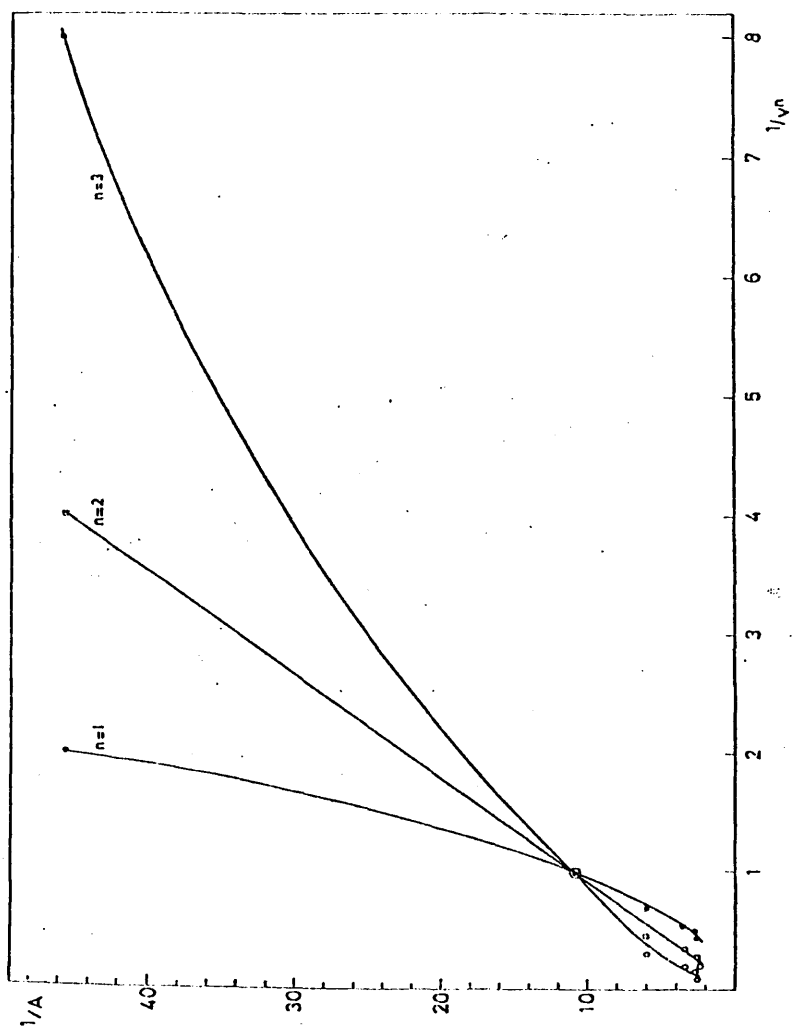


FIG. 19

La aplicación de este método consiste en representar $\log A$ frente a $\log V$ siendo V el volumen adicionado de la especie que varia su concentración a lo largo de la serie. Como se demostró en la descripción del método (8.1.3.1.) se establece la siguiente relación

$$\log A = \log \left(\frac{CD}{K_c} \right) + n \log V$$

en la que n es el coeficiente que representa la posible relación estequiométrica entre el Sn(IV) y el reactivo dicloroxina.

Luego al representar $\log A$ frente a $\log V$ se obtendrá una línea recta cuya pendiente será igual a n .

Los resultados del tratamiento matemático de Edmons y Birnbaum a los datos experimentales obtenidos al aplicar el método de la relación molar, se encuentran en la Tabla XXII

TABLA XXII

ml Reactivo V 4.25x10 ⁻³ M	Abs 390 nm	log V	log Abs
0.5	0.022	-0.301	-1.6576
1.0	0.093	0.0000	-1.0315
1.5	0.167	0.1761	-0.7773
1.7	0.283	0.2304	-0.5498
2.0	0.367	0.3010	-0.4353
2.2	0.380	0.3424	-0.4202
2.5	0.637	0.3979	-0.1959
3.0	0.780	0.4771	-0.1079
3.5	0.875	0.5441	-0.0580

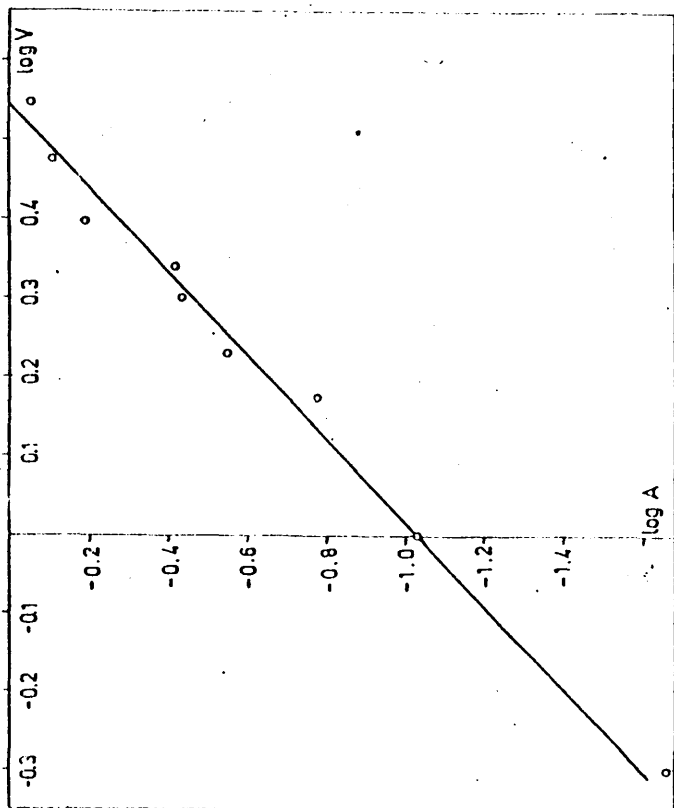


FIG. 20

La representación gráfica se encuentra en la Fig.20

La pendiente de la recta ajustada por mínimos cuadrados resultó ser 1.95, es decir $n = 1.95$. La estequiometría del complejo es por tanto ML_2 concordante con lo obtenido por el método de Asmus.

Método de las variaciones continuas isomolares

La aplicación de este método a la determinación de la estequiometría del complejo $Cl_2Ox-Sn(IV)$ fué realizada según el procedimiento siguiente: se preparó una serie de ambudos siguiendo el método espectrofotométrico general y asegurando el cumplimiento de la condición básica, expuesta en el método de Job de que $C_L + C_M = cte$. La fracción molar de $Sn(IV)$ se hizo variar de 0.05 en 0.05 unidades en unos intervalos y de 0.1 en 0.1 unidades en otros. Los ensayos se realizaron para una concentración total igual a $2.126 \times 10^{-3} M$.

En la práctica se mezclaron soluciones equimoleculares del metal y del ligando (x ml de solución de $Sn(IV)$ y 10-x de la solución de ligando) de concentraciones $2.126 \times 10^{-3} M$. Las medidas de absorbancia se efectuaron frente a los respectivos blancos de reactivos y a la longitud de onda de 390 nm. La extracción se realizó desde medio sulfúrico ajustando con NH_4OH 10 N el pH a 2.3 ± 0.2 . Los resultados obtenidos (Tabla XXII) se representaron gráficamente en función de la fracción molar de $Sn(IV)$ en la Fig.2 Tales gráficas parecen poner de manifiesto que a partir de un exceso de metal aparece otra especie. Sin embargo, no es posible obtener conclusiones acerca de las relaciones estequiométricas (probablemente debido de nuevo a la existencia simultánea, en cualesquiera rangos de conc. de M y L próximos a la estequiometría, de varios complejos de composición diferente).

TABLA XXIII

$x_M = \frac{C_M}{C_T}$	Abs _T (390 nm)	Abs _B (390 nm)	Abs (390 nm)
0.00	0.050	-----	-----
0.05	0.280	0.047	0.233
0.10	0.400	0.045	0.355
0.15	0.830	0.042	0.788
0.20	0.940	0.040	0.900
0.25	0.770	0.037	0.733
0.30	0.740	0.035	0.705
0.35	0.630	0.032	0.598
0.40	0.490	0.030	0.460
0.50	0.295	0.025	0.270
0.55	0.170	0.022	0.148
0.60	0.127	0.020	0.107
0.70	0.060	0.015	0.045
0.80	0.040	0.010	0.030
0.85	0.025	0.007	0.018

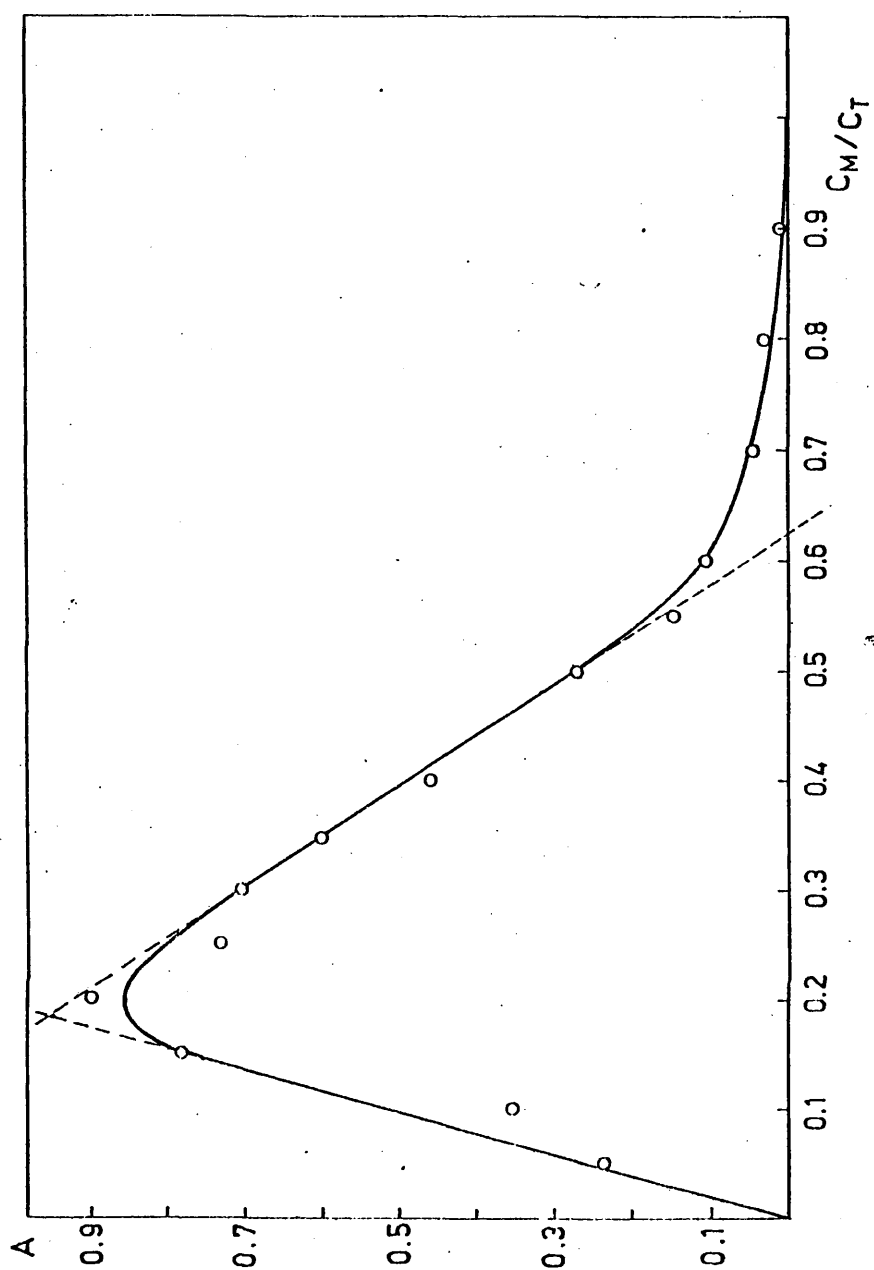


FIG. 21

2.2.2.- Método de extracción líquido-líquido.

Una vez estudiada la estequiometría del complejo por los métodos espectrofotométricos clásicos se pasó a aplicar el método de extracción líquido-líquido denominado de desplazamiento del equilibrio.

Este método, cuyos fundamentos teóricos se han expuesto en el apartado B.I.3.2., permite deducir la composición de los complejos obtenidos, a partir de medidas del coeficiente condicional de reparto del metal. Dicho método alternativo, muestra gran interés en nuestro caso, por llevarse a cabo en presencia de gran exceso de reactivo, es decir en las condiciones analíticas de extracción, única forma de desplazar el equilibrio de formación del complejo en estudio.

Se dividieron los experimentos en tres apartados:

A. Experimentos en los cuales se mantienen constantes todas las especies, excepto la concentración total de reactivo en fase orgánica $[Cl_2OxH]_0$ y en los que se representa $\log D'$ frente a $\log [Cl_2OxH]_0$.

B. Experimentos en los que se mantienen constantes todas las especies excepto el pH y en los que se representa $\log D'$ frente a pH.

C. Experimentos en los que se mantienen constantes las concentraciones de todas las especies excepto la concentración de ácido oxálico y en los que se representa $\log D'$ frente a $\log [C_2O_4H_2]$.

- Resultados experimentales.

A. De este apartado se hicieron tres series de embudos. El procedimiento operatorio fué el siguiente: en cada embudo se adicionó la solución de Sn(IV) en SO_4H_2 7.2N y la solución del ácido oxálico. Después se añadieron 10 ml de solución de dicloroxina en

cloroformo de concentración distinta en cada embudo. Se dejó reaccionar en este medio ácido 15 minutos. Posteriormente se adicionó solución de NH_3 2N y solución reguladora de pH = 5 y agua destilada hasta completar una fase acuosa de 10 ml.

Se agitó manualmente durante 4 minutos y se midió la absorbancia de la fase orgánica a la longitud de onda característica del complejo, es decir 390 nm.

El pH de la fase acuosa se midió después de extraer.

En la primera serie se mantuvieron constantes la concentración de Sn(IV) igual a 5 $\mu\text{g/ml}$, el pH igual a 5.5 y la concentración de $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ igual a 0.05 M.

La concentración del reactivo dicloroxina $[\text{Cl}_2\text{Ox H}]$, se varió desde $1.16 \times 10^{-2} \text{ M}$ a $4.67 \times 10^{-2} \text{ M}$.

En la segunda serie se mantuvieron constantes la concentración de Sn (IV) igual a 5 $\mu\text{g/ml}$, el pH igual a 5.3 y la concentración de $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ igual a 0.05 M. La concentración de reactivo se varió de $1.86 \times 10^{-2} \text{ M}$ a $4.67 \times 10^{-2} \text{ M}$.

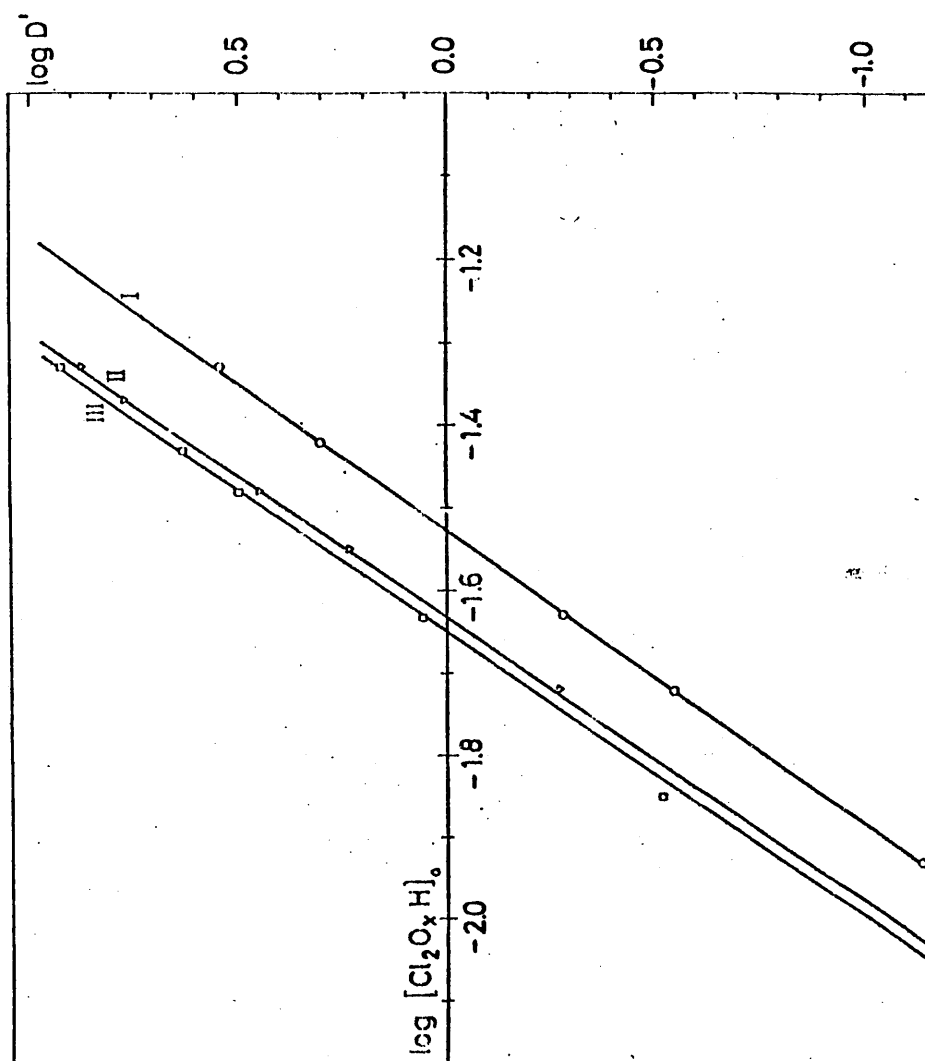
En la tercera serie se mantuvieron constantes la concentración de Sn(IV) aproximadamente igual a 5 $\mu\text{g/ml}$, el pH igual a 5.1 y la concentración de $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ igual a 0.025 M. La concentración en reactivo se varió en el intervalo 1.40×10^{-2} a $4.67 \times 10^{-2} \text{ M}$.

El cálculo del coeficiente de reparto del metal, se efectuó mediante las medidas del contenido de estaño en la fase orgánica por Espectrofotometría de Absorción Atómica.

Los resultados obtenidos para cada serie, se dan en la Tabla XXIV y la representación gráfica en la Fig. 22, rectas I, II y III.

TABLA XXIV

Abs	D'	log D'	log $\int_{0}^{x} Cl_2^{0xH} dx$	
0.035	0.073	- 1.14	- 1.93	Recta I
0.112	0.278	- 0.555	- 1.72	
0.177	0.524	- 0.280	- 1.64	
0.343	1.995	0.300	- 1.42	
0.396	3.311	0.520	- 1.33	
0.180	0.538	- 0.270	- 1.72	Recta II
0.317	1.72	0.235	- 1.55	
0.380	2.80	0.447	- 1.48	
0.440	5.85	0.767	- 1.37	
0.455	7.47	0.873	- 1.33	
0.120	0.304	- 0.517	- 1.85	Recta III
0.276	1.150	0.061	- 1.63	
0.392	3.166	0.500	- 1.48	
0.417	4.235	0.627	- 1.43	
0.460	8.26	0.917	- 1.33	



B. Se hacen igualmente tres series de embudos. En las tres se mantienen constantes la concentración de Sn (IV) igual a 5 $\mu\text{g/ml}$, la concentración de reactivo Cl_2OxH igual a $4.67 \times 10^{-2} \text{ M}$ y las series se diferencian en la concentración de ácido oxálico que es 0.01M en la primera, 0.02 M en la segunda y 0.05 M en la tercera.

Se varia el pH dentro de cada serie y se hace una representación gráfica de $\log D'$ frente a pH. Los resultados se dan en la Tabla XXV y la representación gráfica en la Fig. 23, rectas I, II y III.

C. Se hace una serie de embudos en la que se mantienen constantes la concentración de Sn(IV) igual a 5 $\mu\text{g/ml}$, la concentración de reactivo Cl_2OxH igual a $4.67 \times 10^{-2} \text{ M}$ y el pH = 4.20. Se varia la concentración de ácido oxálico de 0.01 M a 0.05 M. Los resultados se dan en la Tabla XXVI y la representación gráfica de $\log D'$ frente a $\log [\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2]$ en la Fig. 24.

TABLA XXV

Abs	D'	log D'	pH	
0.197	0.618	- 0.208	2.70	Recta I
0.222	0.754	- 0.122	3.20	
0.400	3.464	0.540	4.20	
0.503	39	1.60	5.20	
0.062	0.120	- 0.865	2.20	Recta II
0.082	0.159	- 0.723	3.50	
0.283	0.549	0.085	4.20	
0.505	0.979	1.66	5.30	
0.103	0.199	- 0.604	4.37	Recta III
0.170	0.330	- 0.307	4.50	
0.280	0.543	0.075	4.75	
0.320	0.620	0.212	4.85	
0.395	0.766	0.515	5.00	
0.405	0.785	0.562	5.10	
0.475	0.920	1.06	5.35	
0.505	0.970	2.51	5.90	

TABLA XXVI

Abs	D'	log D'	log $\left[\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 \right]$
0.103	0.25	- 0.60	- 2.0
0.137	0.36	- 0.44	- 1.7
0.196	0.61	- 0.21	- 1.5
0.283	1.21	0.08	- 1.4
0.400	3.46	0.54	- 1.3

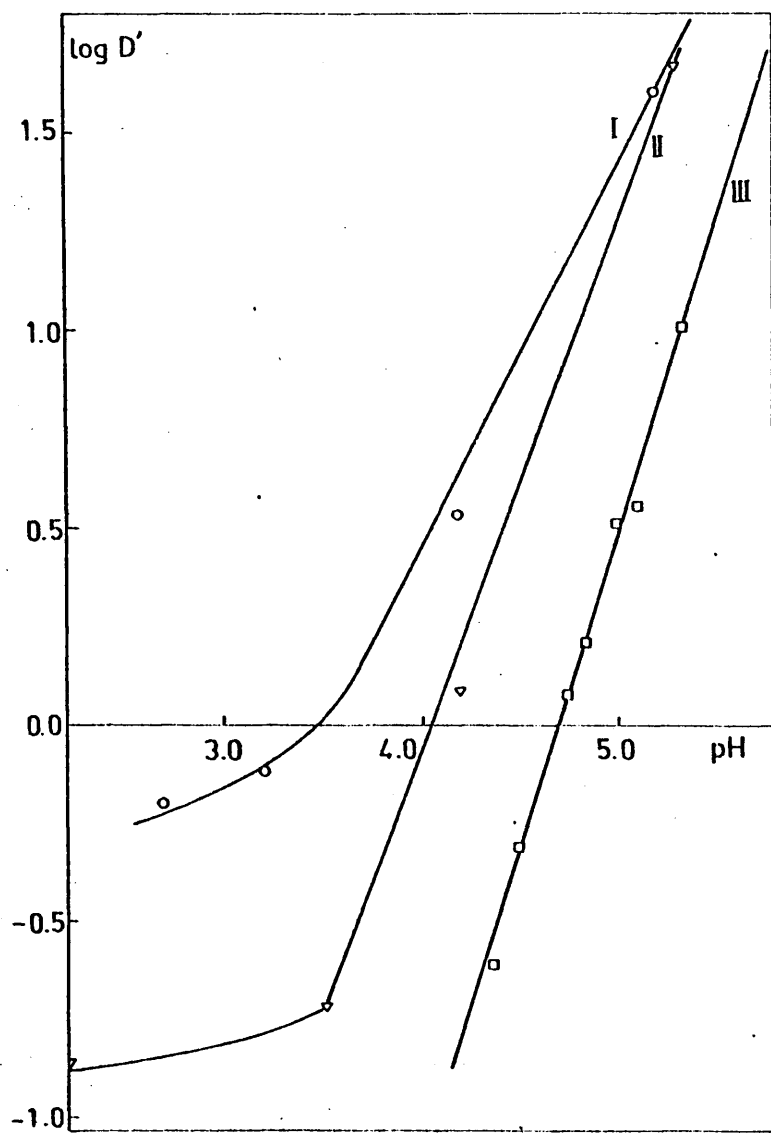


FIG. 23

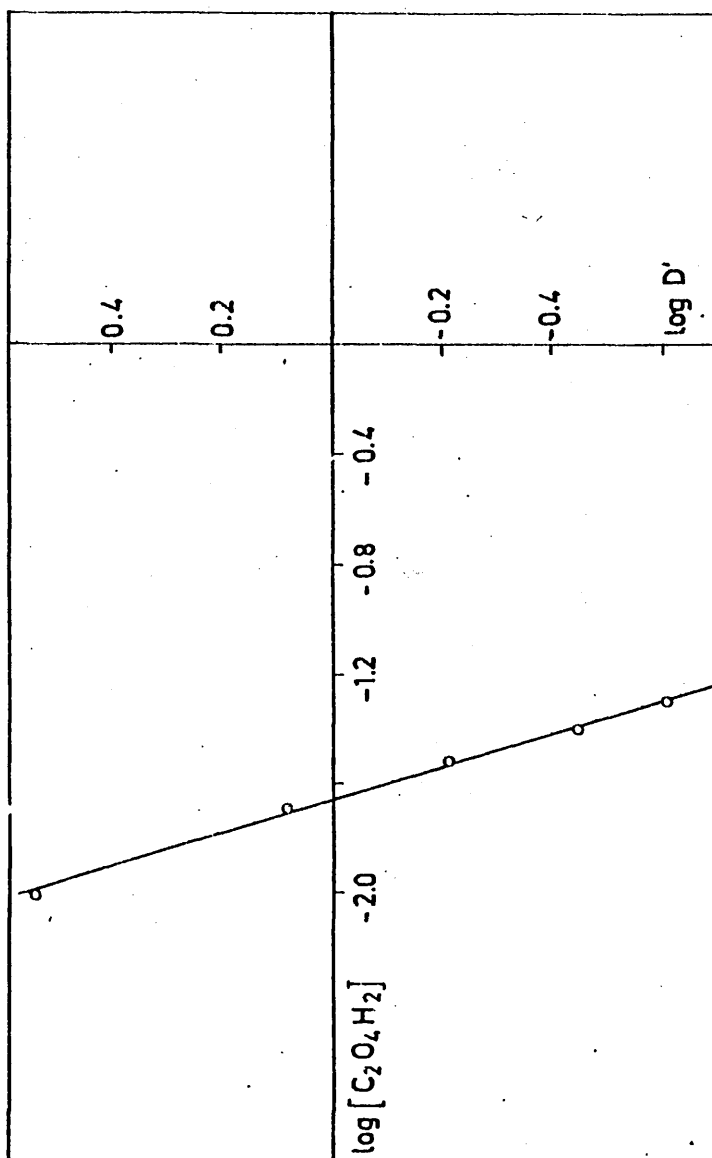


FIG. 24

- Interpretación de los resultados

De estas experiencias hemos obtenido que las rectas resultantes de representar $\log D'$ frente a $\log [AH]_0$ tienen una pendiente media de 2.9 (Fig. 22) mientras que las obtenidas al representar $\log D$ frente a pH (Fig. 23) presentan pendientes iguales a 0.86, 1.33 y 1.95. Del hecho de que no coincidan estas pendientes se deduce, según la teoría expuesta en B.I.3.2., que el complejo no puede ser del tipo MAn .

La pendiente de las rectas obtenidas al representar $\log D'$ frente a $\log [HA]_0$, (Fig. 22) es igual al número medio de moléculas de reactivo que entran a formar parte de los quelados neutros extraídos en la fase orgánica, según la expresión (28) del apartado B.I.3.2.

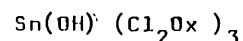
$$\frac{\partial \log D'}{\partial \log [HA]_0} = \bar{x}_{org}$$

En nuestro caso se ha obtenido $\bar{x}_{org} = 2.9$

De ello se deduce que la relación $Sn(IV):Cl_{20}xH$ es igual a 3 en el complejo neutro extraído.

Ya que el complejo no es del tipo MAN y teniendo en cuenta que el catión $Sn(IV)$ es fácilmente hidrolizable, encontrándose unido a grupos OH desde pH muy bajos (117), se puede suponer que el complejo extraído será del tipo $M(OH)_{4-x}Ax$ (90).

Como en nuestro caso $x = 3$, se puede asignar al complejo neutro extraído en fase orgánica la fórmula



La pendiente de las rectas obtenidas al representar $\log D'$ frente a pH, (Fig. 23) es igual a la carga del complejo en fase acuosa, según viene dado por la expresión (29) del apartado

B.I.3.2.

$$\frac{\partial \log D'}{\partial \text{pH}} = N' - \bar{y}$$

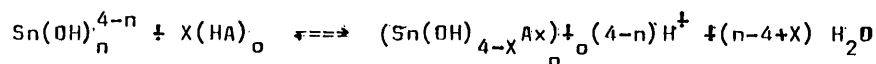
En la Fig. 23 se observa que las rectas no son totalmente paralelas, la pendiente varía tomando los valores 0.86, 1.33 y 1.95 lo que significa que en los intervalos estudiados las especies en disolución acuosa van variando.

La pendiente de la recta obtenida al representar $\log D'$ frente a $\log [C_2O_4H_2]$ (Fig. 24) es igual al número medio de moléculas del agente complejante auxiliar, en nuestro caso $C_2O_4H_2$, que se encuentran unidas al Sn(IV) en la fase acuosa, según la expresión (27) del apartado B.I.3.2..

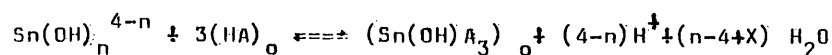
$$\frac{\log D'}{\log [H_pL]} = -1$$

En nuestro caso la recta obtenida (Fig. 24), presenta una pendiente igual a -1.64. Esto indica que en estas condiciones el Sn (IV) se encuentra unido a 1 ó 2 moléculas del agente complejante auxiliar.

Así pues, en ausencia de oxálico, se establece que el equilibrio de reparto del Sn(IV) en estas condiciones es:



siendo $X = 3$ y n depende del pH del medio es decir, el equilibrio podría formularse :



2.2.3.- Estudios realizados sobre el complejo sólido

- Obtención del complejo previa extracción del mismo en cloroformo.-

Se toman 25 ml de la solución de reserva de Sn(IV) y se llevan a 250 ml con agua destilada. Esta solución se une a 200 ml de solución del reactivo dicloroxina al 1% en cloroformo. En estas proporciones la dicloroxina se encuentra en un exceso de 44 veces.

Se agitan bien y una vez mezcladas se dejan 3/4 de hora aproximadamente. Después se añade NH_3 2.5M hasta conseguir que el pH del medio sea igual a 2. Se obtiene el complejo precipitado con un color amarillo intenso. Se pasa a un embudo de separación de 2 l, donde se somete a agitación manual fuerte durante 10 minutos. El precipitado amarillo, formado anteriormente, se disuelve completamente en la fase clorofórmica.

Después se deja que se separen las fases, se separa la fase acuosa que se despreña y se lava la fase orgánica tres veces con 200 ml de SO_4H_2 0.8M para extraer el reactivo que se encuentra en exceso.

Se evapora el disolvente (cloroformo) a baja presión en el rotavapor y se obtiene 1.2 g de sólido, constituido por el complejo de color amarillo y reactivo que no ha sido totalmente eliminado mediante los lavados con el ácido sulfúrico.

- Purificación del sólido obtenido.-

Se realizaron unas pruebas previas para encontrar el disolvente adecuado para purificar el sólido obtenido.

Se encontró que mientras el reactivo es muy soluble en metanol en caliente el complejo es muy poco soluble, por ello se

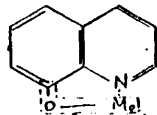
eligió el metanol como disolvente adecuado para la purificación. El procedimiento seguido es el siguiente: Se trató el sólido anterior con aproximadamente 200 ml. de metanol. Se disuelve en gran parte, quedando un residuo amarillo sin disolverse. Este residuo se filtra por placa filtrante y se lava varias veces con metanol caliente. Se obtienen de esta forma 36 mg de complejo.

- Espectros IR.-

El espectro de absorción del producto sólido obtenido se realizó utilizando un espectrofotómetro IR Perkin-Elmer, 125.

A fines comparativos se obtuvieron los espectros correspondientes al reactivo puro y al complejo desecado, ambos en fase sólida utilizando BrK como diluyente. Dichos espectros se dan en la página siguiente. Fig. 25, y 26.

Según el trabajo de Phillips y col. (107) que examinaron el espectro IR de quelatos de oxina con 33 metales, todos ellos presentan una intensa banda de absorción a 1110 cm^{-1} . Esta banda aparece en el espectro de IR del complejo obtenido. Esta banda es atribuible (107) a la vibración de los enlaces del tipo:



Así mismo Phillips y col. establecen que a 900 cm^{-1} hay una fuerte absorción para los quelatos de Mo, U y U que falta en los otros espectros. Esta banda es atribuible según estos autores a la combinación MO_2^{2+} que se presenta en estos compuestos únicamente.

En el espectro del complejo obtenido por nosotros aparece una banda a 870 cm^{-1} que no aparece en el espectro IR del reactivo, que puede ser asignada al grupo SnO^{2+} .

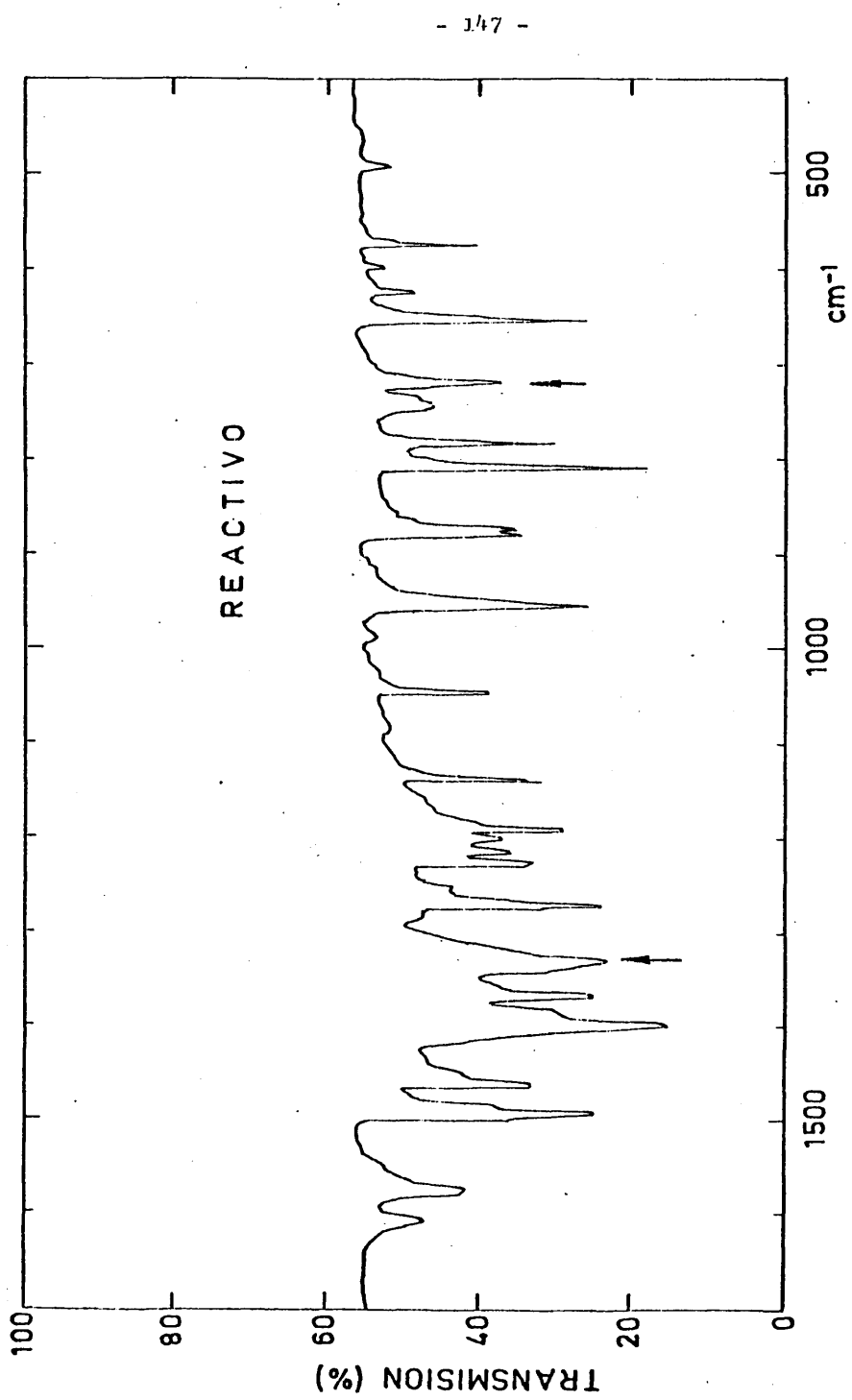


FIG. 25

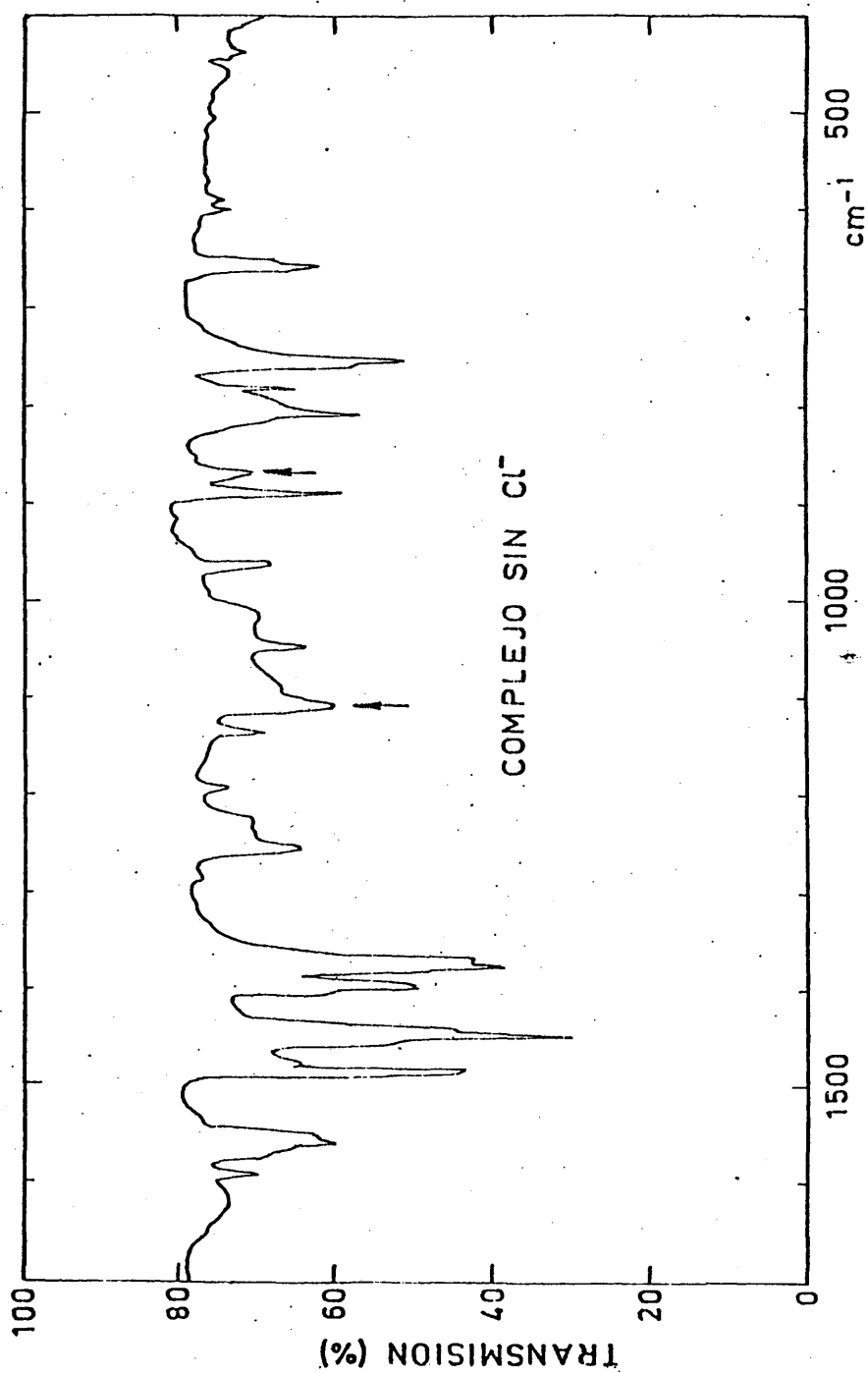


FIG. 26

Es interesante además señalar que en el espectro del complejo no aparecen las bandas de 1330 y 720 cm^{-1} que aparecen en el reactivo, asignadas a deformaciones de OH dentro y fuera del plano. Esto indica que el grupo OH ha sufrido modificación al formarse el complejo.

- Espectro visible-ultravioleta.-

El espectro del sólido obtenido disuelto en cloroformo medido frente a cloroformo presenta un máximo de absorción a 395 nm , pero el coeficiente de extinción molar es mucho menor que el que se obtiene para el complejo obtenido por extracción. (Fig. 27)

El producto no llega a disolverse totalmente con metanol y se observa que al evaporarse el metanol filtrado deja una fina película de color amarillo muy intenso que está fuertemente adherida al vaso. No puede despegarse del vaso y solamente es posible disolverla en cloroformo.

Se efectúa un estudio espectrofotométrico de dicha disolución registrando su espectro frente a cloroformo. El compuesto muestra tres máximos de absorción, uno en la región visible a 395 nm y dos máximos en la región ultravioleta a 325 y 340 nm , observándose que el máximo a 395 nm decrece rápidamente con el tiempo.

A la vista de esto, se realiza un estudio cinético, registrando el espectro de la disolución clorofórmica a distintos incrementos de tiempo. En la Fig. 28 aparecen los espectros obtenidos que se numeran de 1 a 6. En la Tabla XXVII se da el valor de la absorbancia en el máximo a 395 nm y en los máximos a 340 nm y 325 nm , así como el incremento del tiempo al que se efectúa la medida.

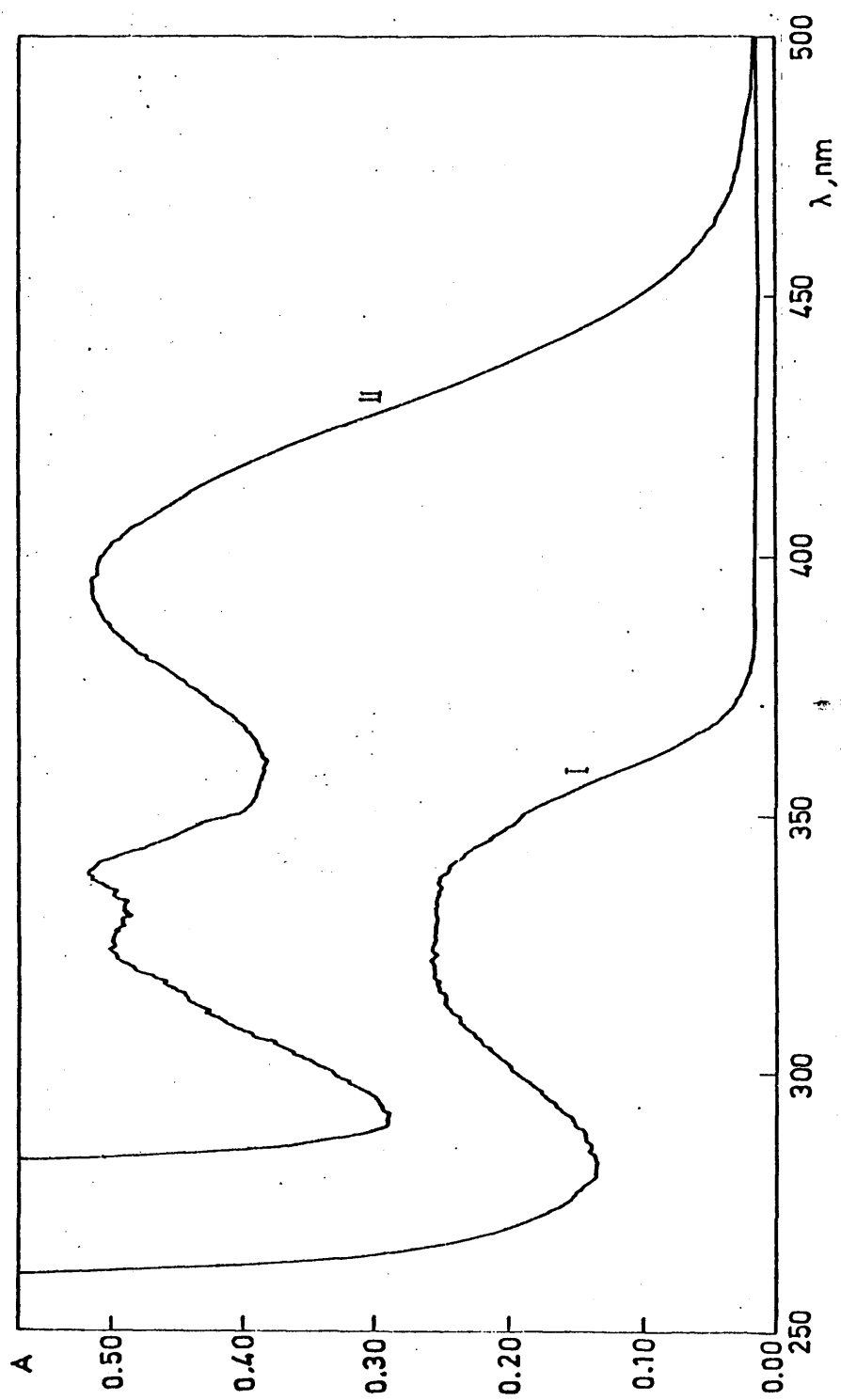


FIG. 27

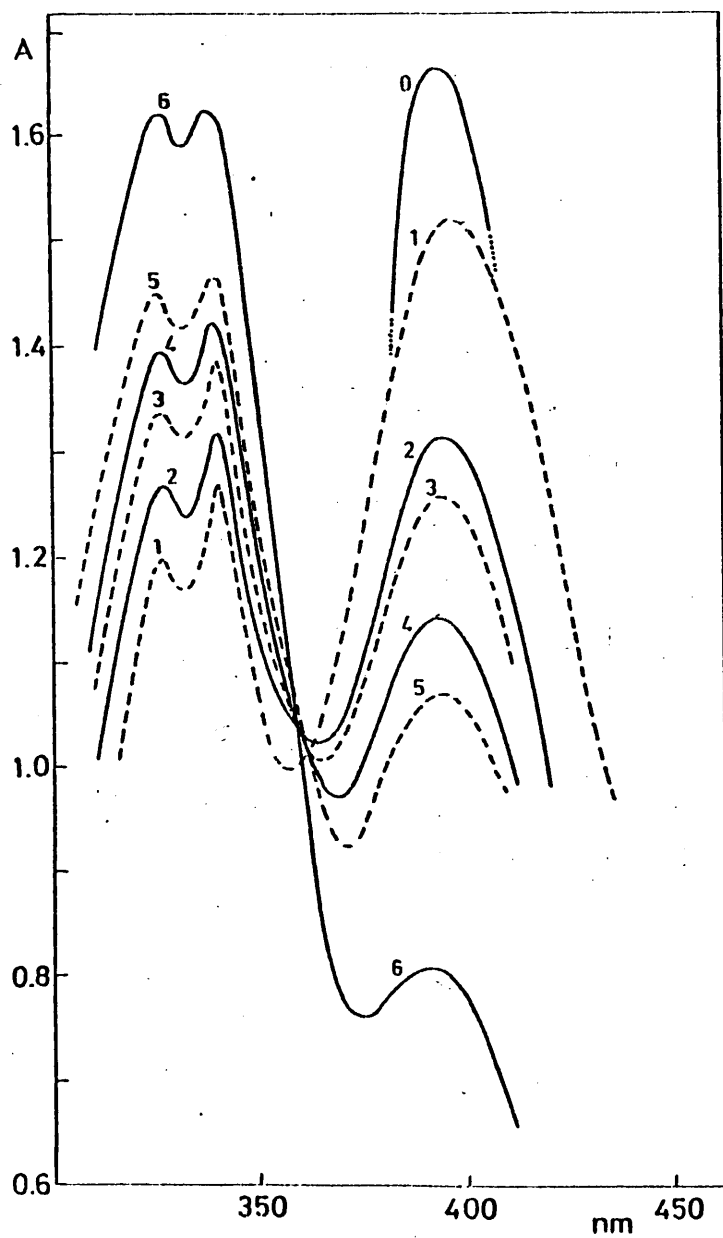


FIG. 28

TABLA XXVII

t	Abs 395 nm	Abs 340 nm	Abs 325 nm
0	1.520	1.280	1.200
1/4 h	1.310	1.330	1.270
1/2 h	1.250	1.390	1.340
1 h	1.140	1.430	1.400
2 h	1.060	1.470	1.450
17 h	0.900	1.550	1.540
25 h	0.870	1.565	1.565
90 h	0.810	1.650	1.640

Como puede observarse el máximo a 395 nm decrece rápidamente con el tiempo, mientras los máximos a 340 y 325 nm van aumentando, encontrándose un punto isosbético a 360 nm.

Por el método de extracción el complejo, en presencia de gran exceso de reactivo, se ha observado siempre una absorbancia constante en el máximo ($\lambda_{max} = 390$ nm) en estas condiciones. Por ello se efectúa a continuación un nuevo estudio espectrofotométrico de la película amarilla pero disuelta en cloroformo que contiene dicloroxina en concentración del 1%. Se registran los espectros tomando como blanco la solución de dicloroxina al 1% en cloroformo. El máximo que aparece en la zona visible presenta una absorbancia igual a 1.670 que permanece constante hasta las 70 horas. (Fig.28-0) máximo de tiempo ensayado. No es posible determinar el coeficiente de extinción molar de este complejo pues la película amarilla no puede despegarse de las paredes del vaso y no se puede pesar.

- Estudio mediante RMN del sólido obtenido

El espectro RMN de ^1H a 90 MHz del reactivo 5,7 dicloroxina aparece en la Fig. 29-a. El protón H6 da origen a una línea de resonancia única y los protones H2, H3 y H4 forman un sistema de 12 líneas. Las frecuencias de las líneas se dan en la Tabla XXVIII y su asignación a protones individuales es inmediata, dada la simplicidad del compuesto. El protón H2 es el que aparece a mayor frecuencia y los protones H4, H3 y H6 aparecen a frecuencias progresivamente menores. Las constantes de acoplamiento entre los protones H2, H3 y H4 son $J_{2,3} = 4.5\text{ Hz}$, $J_{2,4} = 1.5\text{ Hz}$ y $J_{3,4} = 8.5\text{ Hz}$ y se obtienen directamente.

Los desplazamientos químicos de este reactivo, habían sido medidos previamente, junto con los de otros derivados de la oxina (118).

El espectro RMN de una muestra del compuesto en estudio aparece en la Fig. 29-b. Se observa la superposición de tres espectros diferentes, por tanto hay tres especies químicas que coexisten en disolución.

La adición de 5,7 dicloroxina sólida a la muestra, provoca un aumento de intensidad de ciertas líneas (ver Fig. 29-d), lo que permite asignarlas a 5,7 dicloroxina libre presente como impureza. Esta adición no provoca cambios notables ni en frecuencia ni en anchura en el resto de las líneas, lo que indica que la 5,7 dicloroxina no se intercambia con los otros dos complejos presentes en la disolución. Centrémonos en el espectro de uno de ellos, el más intenso, que denominaremos complejos I (Fig. 29-b).

Se observa que sus líneas aparecen a frecuencias ligeramente menores que las del reactivo libre (ver Tabla XXVIII) lo que indica que es distinto del reactivo y que si hay otros ligan

dos que también coordinan con el Sn(IV), son poco electronegativos, puesto que producen desplazamientos de frecuencia muy pequeños. Todas las líneas son finas en el intervalo -40°C a $+40^{\circ}\text{C}$ (Fig. 29-c), lo que indica que no hay intercambio intramolecular (o si existe, es suficientemente rápido como para observarse líneas únicas promediadas).

La línea correspondiente al protón H6, presenta satélites claramente visibles (Fig. 29-b, c y d), debidos al acoplamiento ^{119}Sn - protón H6. Estos satélites confirman que se han formado enlaces Sn(IV)- Dicloroxina y por tanto complejo. El protón H6, de la 5,7 dicloroxina libre, no presenta satélites, lo que indica que efectivamente está libre y no ligada al átomo de Sn.

Refiriéndonos al espectro de menor intensidad, hay que descartar la posibilidad de que estas líneas sean bandas debidas a la rotación de la muestra o satélites de ^{119}Sn , puesto que no son simétricas y deben pues corresponder a otro complejo presente en la disolución pero en menor concentración (complejo II). Todos sus protones aparecen a frecuencias mayores que la 5,7 dicloroxina libre (ver Tabla XXVII). Los más afectados son H2, H4 y H3; el protón H6 no aparece resuelto, sino que solapa con alguna línea del protón H3 de la 5,7 dicloroxina libre. En este caso, el ruido impide la observación de satélites debidos a acoplamiento del Sn con los protones H2, H3 y H4.

TABLA XXVIII

Desplazamientos químicos (δ) de ^1H , del reactivo 5,7 dicloro, 8 hidroxiquinoleína y de sus complejos con Sn(IV), en ausencia de ión cloruro medidos a 23°C.

Protón	<u>Reactivo</u>		<u>Complejo I</u>		<u>Complejo II</u>	
	Líneas*	δ	Líneas	$\Delta\delta^{**}$	Líneas	$\Delta\delta$
H_2	807.8	805.1	806	- 1.6	832.5	+24.4
	806.4		805		831.3	
	803.7		802		827.8	
	802.3		801		826.3	
H_4	775.6	770.4	772.5	- 3.0	800.0	+24.5
	773.8		771.0		798.4	
	766.8		763.8		791.1	
	765.3		762.3		789.9	
H_3	702.8	696.3	~698	- 4.9	723.3	+20.6
	698.4		693.5		718.3	
	694.0		~689		714.5	
	689.9		684.9		711.6	
H_6	688.7	688.7	677.6	-11.1	---	---

* Frecuencias de líneas en Hz, y referidas al disolvente, d-acetona=184.6 Hz (2.05 ppm).

** $\Delta\delta$ (variación del desplazamiento químico)= $\delta_{\text{complejo}} - \delta_{\text{reactivo}}$

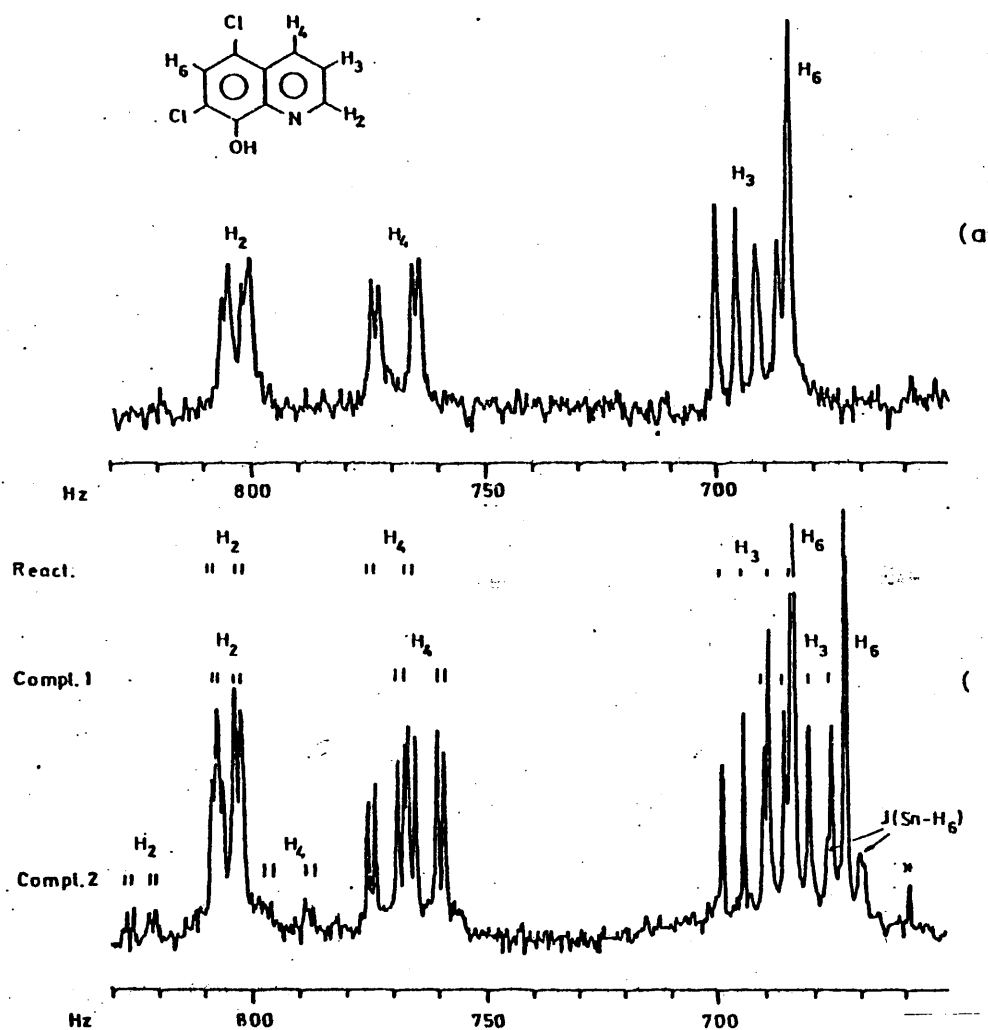


FIG. 29. Espectros RMN de ^1H (90 MHz) en S_2C + acetona- d_6 (1:1)

(a) 5,7-dicloroxina libre a 25°C

(b) complejo con Sn (IV) sin cloruro a 23°C

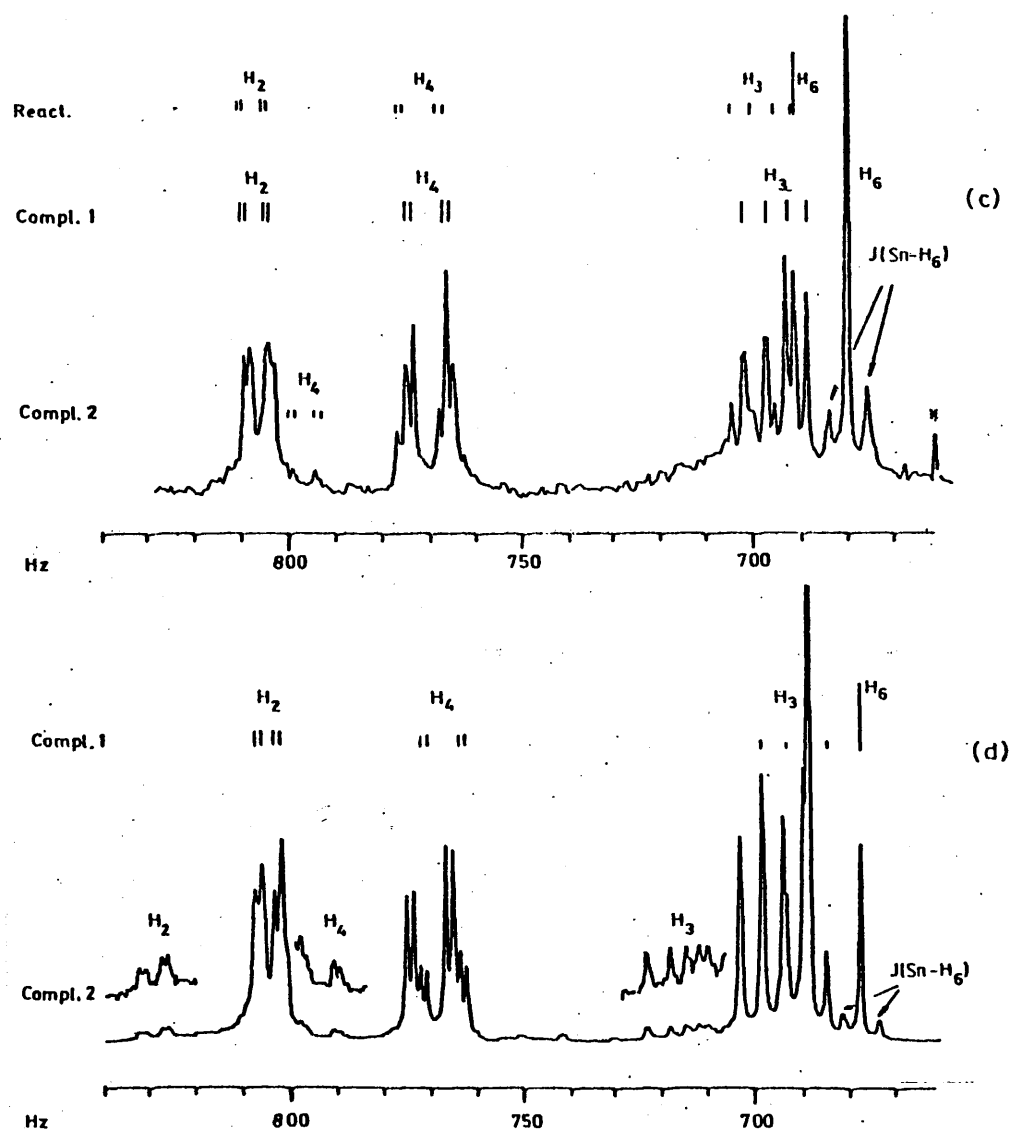


FIG. 29 (CONT.) (c) (b) a -10°C
(d) (b) después de adicionar 5,7-dicloroxina
sólida a 23°C

Discusión de los resultados

Dado que por los métodos espectrofotométricos de cálculo de estequiometría se obtenía la relación Sn: Cl₂Ox 1:2 trabajando en excesos pequeños de dicloroxina y que en el método de extracción líquido-líquido, en el cual los excesos de reactivo son mayores, se obtiene la relación Sn: Cl₂Ox 1:3 y a la vista de lo obtenido en el estudio cinético junto con los datos aportados por el espectro IR y RMN anteriormente expuesto, se concluye estableciendo que el Sn forma con el reactivo Cl₂Ox a pH= 2 dos complejos, uno cuando no hay gran exceso de reactivo de fórmula SnO(Cl₂Ox)₂ (I) y otro en excesos de reactivo superiores a 250 veces de fórmula SnO (Cl₂Ox)₂OxH (II).

En el sólido obtenido y purificado coexisten ambos complejos. Realizados el análisis elemental de este sólido, se confirma plenamente la suposición ya que se obtienen unos valores intermedios entre los teóricos correspondientes a la fórmula I y a la fórmula II, como puede verse en los datos que aparecen en la Tabla XXIX.

TABLA XXIX

	% Teór. . complejo I	% Teór. complejo II	% Exp.
C	38.5	41.8	39.3
H	1.42	1.67	1.64
N	4.99	5.42	5.26
Cl	25.3	27.5	25.6

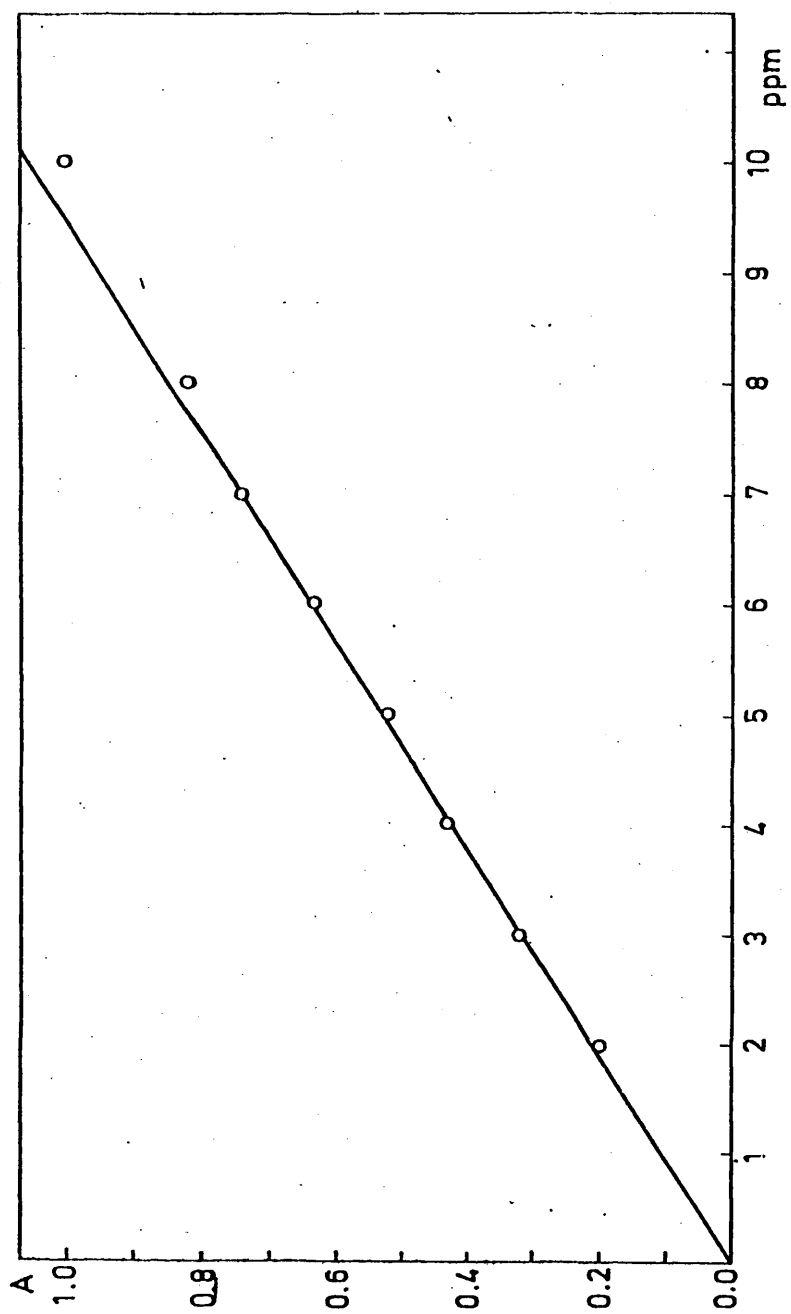


FIG. 30

2.3.- Características analíticas de la reacción coloreada

Curva de calibrado: Cumplimiento de la ley de Beer.-

Para verificar el rango de concentraciones en el cual el complejo o la mezcla de complejos coloreados, se ajusta a la ley de Beer, se preparó una serie de muestras con concentraciones variables de Sn(IV), utilizando en todas ellas el reactivo dicloroxina en cantidad fija y en exceso (1% en Cl_3CH).

Las medidas de las absorbancias se realizaron a una longitud de onda de 390 nm en un medio de pH 2.3 ± 0.1 . Se empleó como blanco una solución del reactivo extraído en las mismas condiciones de una fase acuosa exenta de Sn(IV).

Los resultados de tales mediciones se representaron gráficamente en función de la concentración de Sn(IV) y como puede verse en la Fig. 30 el complejo coloreado Sn(IV)- Cl_2Ox cumple la ley de Beer para un intervalo de concentración de 1 a 7 ppm. de Sn(IV).

La sensibilidad de la determinación a la longitud de onda de 390 nm, expresada en términos del coeficiente de extinción molar aparente

$$\epsilon = \frac{\text{Abs}}{\text{l.c.}} \text{ resultó ser de } 1.24 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}.$$

La precisión en términos de la desviación típica fué de $\pm 1.6\%$

3.2.- Interferencias.- En un estudio preliminar de interferencias se obtuvieron resultados desfavorables ya que al trabajar a un pH= 2.3 la dicloroxina presenta una gran reaccionabilidad. Al igual que con la oxina, el método correspondiente ensayado carece de selectividad. Así para los elementos ensayados: Fe, Al, Bi, P, B y Cu, en una cantidad aproximada diez veces mayor que la del es taño, se observó que todos ellos interfieren.

- 161 -

No es pues, la extracción con dicloroxina en Cl_3CH desde medio de SO_4H_2 a $\text{pH} = 2.3$ un buen procedimiento analítico para la determinación de trazas de Sn(IV) .

B.IV EXTRACCION SINERGICA DEL Sn(IV) CON 5,7 DI-
CLOROXINA Y LIGANDOS MONODENTADOS (HALOGE-
NUROS)

Introducción general

El fenómeno por el cual dos o mas agentes usados juntos, producen un efecto mayor que la suma algebraica de los efectos cuando se usan los agentes por separado, recibe el nombre de sinergismo. Esta palabra ha sido usada desde hace siglos en medicina y farmacología, pero no se había usado en química hasta hace unos 15 años. Sin embargo, este fenómeno es también muy común en el campo de la química (119, 120)

Uno de los casos de sinergismo en química es el que se presenta cuando dos agentes extractantes juntos extraen una especie, principalmente un ión metálico, con mayor eficiencia que la que correspondería a la suma de su acción individual. Las extracciones sinérgicas estan siendo muy estudiadas en la actualidad, ya que el esclarecimiento de la naturaleza del sinergismo ofrece interesantes posibilidades de investigación sobre la química de estas extracciones y sus aplicaciones prácticas.

El sistema más común es aquel en el cual un catión metálico M^{n+} se extrae por una mezcla de un agente quelatante ácido HA y otro reactivo S.

La acción combinada de ambos extractantes se hace muy pronunciada, especialmente en los casos en los que la capacidad de coordinación del metal en el quelato no está completamente saturada por el ligando A (complejos de coordinación insaturada). Entonces el agente S conduce a la formación de un complejo mixto MA_nS_x , el cual es extraído con mayor eficiencia que el quelato original. Este es el tipo de sinergismo mas extensamente estudiado. Se conocen muchos ejemplos y con el conocimiento de la química de coordinación del ión metálico en cuestión, se pueden

predecir nuevos casos de sinergismo.

Es decir el efecto sinérgico producido por los agentes AH y S se explica por la formación de un complejo de ligandos mixtos.

A este tipo de complejos pertenecen los que forma el Sn (IV) con los reactivos oxina y sus derivados 5,7 dicloroxina y 2 metil-5,7-dicloroxina, en presencia de iones Halogenuro, cuyo estudio, se expondrá más adelante.

Cuando las moléculas del ligandó A ocupan todas las posiciones de coordinación en torno al ión metálico, pero el complejo binario resultante queda con carga eléctrica neta, es posible una asociación iónica con un ión de carga opuesta, p.e. una sal "onio" o un colorante básico. Así se origina el correspondiente "par iónico" o "complejo de asociación iónica", que, siendo también un complejo de ligandos mixtos, presenta una unión distinta a la que tienen los anteriormente nombrados como complejos de coordinación insaturada.

Este complejo al ser neutro, se extrae mientras que el binario no era extraíble. El efecto sinérgico producido por los agentes mencionados sobre la extracción se debe a la formación de un complejo de asociación iónica.

Como resumen, diremos que el efecto sinérgico observado sobre la extracción de un ión metálico por la acción de dos agentes juntos, se debe a la formación de complejos de ligandos mixtos, siendo estos de dos tipos:

- a) complejos de coordinación insaturada y
- b) complejos de asociación iónica.

Estos complejos mixtos presentan gran interés en química analítica. Este interés deriva de los siguientes puntos.

- 1º.- Los complejos mixtos constituyen la forma más probable y general de existencia de los elementos en disolución.
- 2º.- Su estudio permite dilucidar el mecanismo y la cinética de muchas reacciones analíticas.
- 3º.- Las reacciones y propiedades físico-químicas, especialmente las espectrofotométricas, de los elementos, se hacen más peculiares y específicas en los complejos de li gandos mixtos lo que proporciona un nuevo campo para el desarrollo de nuevos métodos más selectivos y sensibles para la determinación, separación y concentración de los elementos.
- 4º.- La formación de complejos mixtos aumenta las posibilidades analíticas de extracción de los elementos en disolventes orgánicos.

Sensibilidad y Selectividad

Solo una fracción muy pequeña de todos los complejos quelatos que se originan con un ligando dado, es capaz de coordinar un segundo ligando de distinta naturaleza; es decir, puesto que la probabilidad de que otros iones formen complejos ternarios similares se reduce extraordinariamente, la formación de complejos mixtos conduce a una exaltación de la individualidad química de los elementos, o sea, dicho en términos analíticos, a un notable incremento de la selectividad de la reacción.

Un segundo aspecto, no menos importante en la selectividad analítica de los complejos mixtos es el hecho de que dentro de un complejo mixto se exalta la individualidad química del elemento central que muestra así propiedades físico-químicas, analíticamente útiles, mucho más características y peculiares. Este

aspecto reviste una importancia analítica notable por cuanto ha permitido solucionar en muchos casos el arduo problema de la separación o determinación de elementos muy similares unos en presencia de otros. Así se han publicado nuevos métodos de separación y determinación selectiva de las tierras raras y transuránidos, metales del grupo del Pt, del Zr y Hf, del Nb y Ta etc. basados en la formación de complejos mixtos.

En cuanto a la sensibilidad analítica, diremos que en términos generales la coordinación del ligando o ligandos diferentes del átomo central en los complejos mixtos, suele conducir a nuevas bandas de absorción de transferencia de carga o al menos influenciar notablemente a las bandas de absorción de los correspondientes complejos binarios, MA_x o MB_y , es decir, el espectro de absorción de un complejo ternario difiere casi siempre de los espectros correspondientes de los complejos binarios de partida y no puede considerarse como la suma de ambos espectros. Además, la formación de tales complejos mixtos suele dar lugar a cambios drásticos en las intensidades de las bandas de absorción (absorbancia) originando muchas veces un incremento de la sensibilidad en la determinación espectrofotométrica correspondiente. De hecho los métodos espectrofotométricos mas sensibles que se conocen (con ϵ del orden de $10^5 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) se basan en la formación de estos complejos son ligandos mixtos (121)

En conclusión, la conversión de complejos con una esfera de coordinación homogénea (binarios) en compuestos que contienen varios ligandos diferentes, puede ser un medio eficaz para tratar de incrementar la selectividad o la sensibilidad de las reacciones analíticas.

El trabajo preliminar realizado sobre la extracción de Sn(IV) con la 8-hidroxiquinoleína y los 5,7 dicloro y 2-metil,

5,7 dicloro derivados,mostró un cambio drástico de la extracción del Sn(IV) según estuvieran presentes o ausentes en el medio desde el que se efectua la extracción, los iones Cl^- . La diferencia más importante encontrada es la distinta acidez a partir de la cual el Sn(IV) se extrae, siendo los complejos ternarios extraibles desde un medio más ácido. Esto es importante ya que a partir de este medio más ácido hay muchos menos iones metálicos capaces de extraerse por lo que la mejora obtenida en la selectividad es importante.

Por ello se realizó un estudio detallado de tales complejos del Sn(IV) con 5,7 dicloroxina y los iones halogenuro.

El efecto producido por los dos agentes (reactivo quelatante e ión halogenuro) es un caso claro de sinergismo.

IV.1. ESTUDIO PRELIMINAR DE LA FORMACION DE COMPLEJOS
DE LIGANDOS MIXTOS $\text{Sm-Cl}_2\text{OxH-Hal}^-$

IV.1 ESTUDIO PRELIMINAR DE LA FORMACION DE COMPLEJOS DE LIGANDOS MIXTOS $\text{Sn-Cl}_2\text{OxH-Hal}^-$.

Ensayando la extracción de 100 μg totales de Sn(IV) con 5,7 dicloroxina en Cl_3CH y medio ácido, en presencia de cantidades variables y por separado, de los ligandos monodentados F^- , Cl^- , Br^- , I^- y SCN^- , se demostró que se extraían complejos ternarios con todos estos ligandos, excepto con el F^- que, al formar complejos más estables que la dicloroxina con el estaño, impedían la extracción de este como dicloroxinato. Para los posteriores experimentos, se siguió el procedimiento general descrito en pag. 113 pero adicionando el correspondiente halogenuro antes que la solución de dicloroxina en cloroformo.

1.1.- Características espectrales de los complejos

1.1.1 Complejo formado en presencia de ión Cl^-

Se extrajeron 100 μg totales de Sn(IV) en presencia de Cl^- de concentración aproximada 1M, se realizó el registro de los espectros que aparecen en la Fig. 31, correspondiendo el espectro I al espectro de absorción del complejo $\text{Cl}_2\text{Ox-Cl}^-$ - Sn(IV) extraído en cloroformo desde una fase acuosa 1M en SO_4H_2 frente a cloroformo, el espectro (II) al blanco de reactivos - extraído en las mismas condiciones frente a cloroformo y el (III) al complejo $\text{Cl}_2\text{Ox-Cl}^-$ - Sn(IV) extraído en cloroformo frente al blanco anterior.

Se comprobó que en estas condiciones se forma un complejo que presenta un máximo de absorción a 403 nm, diferente del complejo formado en ausencia de halogenuro. El coeficiente de extinción molar de este complejo tiene un valor de aproximadamente la mitad del coeficiente de extinción molar del complejo formado en ausencia de halogenuro y a pH mas altos.

Se estudió también la formación y extracción de este complejo desde medio perclórico, comprobándose que en este medio - el complejo que se forma y extrae es idéntico al anterior pues presenta la misma longitud de onda de máxima absorción y el mismo coeficiente de extinción molar.

1.1.2.- Complejo formado en presencia de ión SCN^-

Extrayendo 100 μg totales de Sn(IV) en presencia de SCN^- 10^{-1}M , se realizó el registro de los espectros que aparecen en la Fig.32 correspondiendo el I al del complejo $\text{Cl}_2\text{Ox-SCN}^-$ - Sn(IV) extraído en cloroformo frente a cloroformo, el II al - blanco de reactivo extraído en las mismas condiciones frente a cloroformo y el III al complejo $\text{Cl}_2\text{Ox-SCN}^-$ - Sn(IV) extraído en cloroformo frente al blanco anterior.

El complejo formado en presencia de SCN^- presenta como puede verse en la Fig.32. un máximo de absorción a 400 nm y un

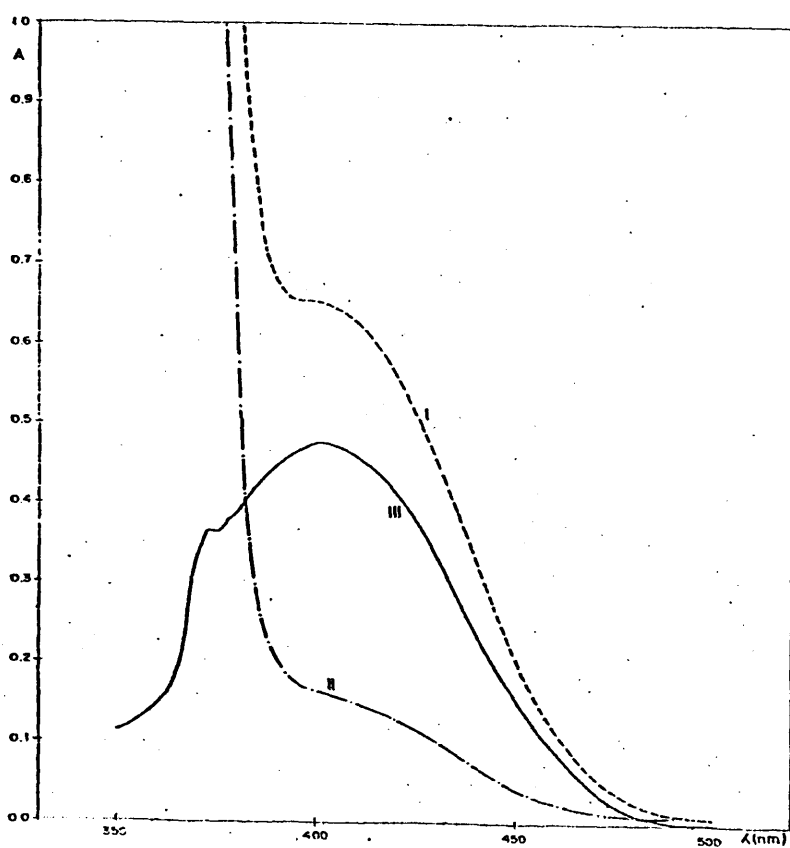


FIG. 31

coeficiente de extinción molar $\epsilon = 5.1 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ l cm}^{-1}$, semejante al del complejo formado en presencia de Cl^- .

1.1.3.- Complejo formado en presencia de Br^-

Utilizando una concentración 10^{-1} M en ión Br^- y $100 \text{ } \mu\text{g}$ totales de Sn(IV) se extrajo en cloroformo el correspondiente complejo. En la Fig. 33 encontramos el espectro I correspondiente al complejo $\text{Cl}_2\text{Ox-Br}^- \text{-Sn(IV)}$ extraído en cloroformo medido frente a cloroformo, el II correspondiente al blanco de reactivo extraído en las mismas condiciones frente a cloroformo y el III correspondiente al complejo anterior medido frente a blanco de reactivo.

El complejo formado en presencia de bromuro tiene un máximo de absorción a 402 nm y su sensibilidad ($\epsilon = 6.1 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ l cm}^{-1}$) es algo superior a la de los complejos mencionados anteriormente.

1.1.4.- Complejo formado en presencia de I^-

Para una concentración 10^{-1} M en yoduro y $100 \text{ } \mu\text{g}$ de Sn(IV) totales, se registraron los correspondientes espectros que se encuentran en la Fig. 34 I, Complejo $\text{Cl}_2\text{Ox-I}^- \text{-Sn(IV)}$, extraído en cloroformo frente a cloroformo, II, blanco de reactivos extraído en las mismas condiciones frente a cloroformo y III. Complejo $\text{Cl}_2\text{Ox-I-Sn(IV)}$, extraído en cloroformo frente a blanco de reactivo.

Como puede verse en la Fig. 34 el máximo de absorción de este complejo se encuentra a 401 nm , siendo su coeficiente de extinción molar $\epsilon = 8.31 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ l cm}^{-1}$, superior al de todos los demás complejos ternarios aunque algo inferior al del complejo formado en ausencia de halogenuros que es $\epsilon_{\lambda_{\text{max}} 390 \text{ nm}} = 1.3 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ l cm}^{-1}$.

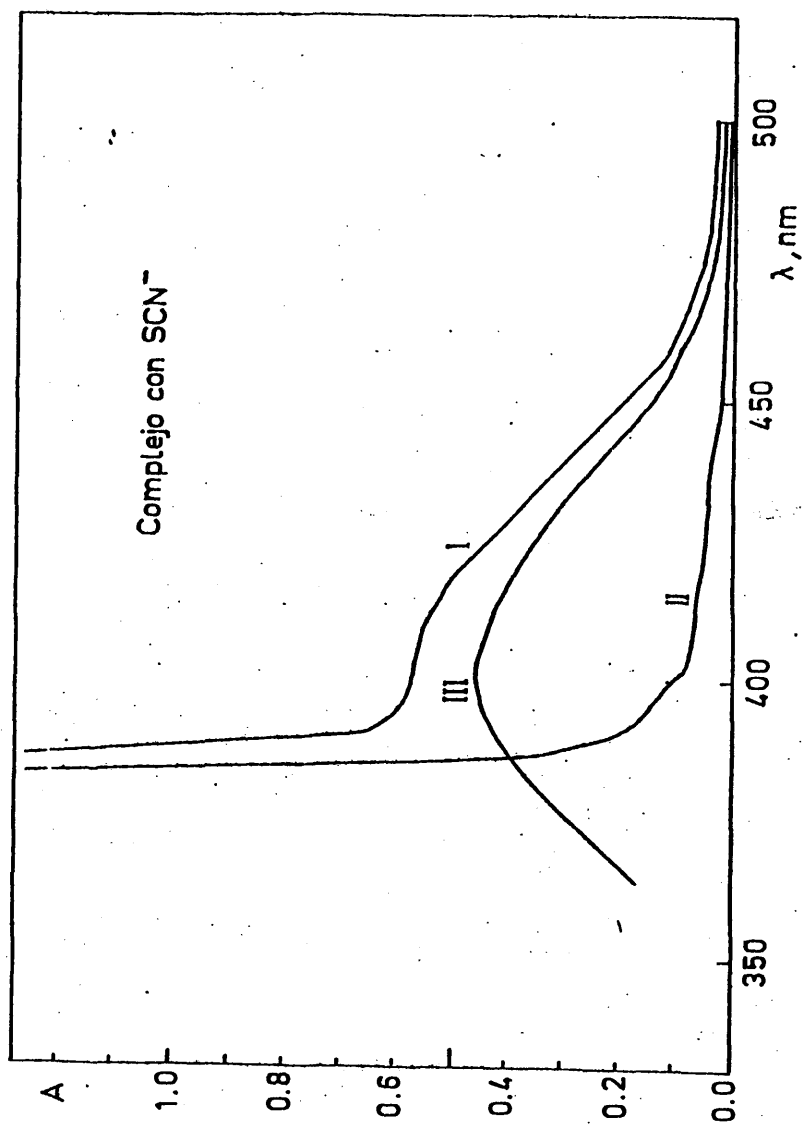


Fig. 32

En resumen, las experiencias descritas demuestran que el Sn(IV) puede formar con el reactivo en estudio dos tipos de complejos según se adicione o no el medio iones halogenuros. Los que se forman en presencia de los iones halogenuro serán complejos con ligandos mixtos, llamados también ternarios probablemente del tipo de coordinación insaturada.

1.2.- Influencia de la concentración del halogenuro en la extracción del complejo: Efecto sinérgico.

Para mostrar claramente el efecto sinérgico del ligando monodentado, Hal^- , en la extracción y establecer el margen de concentración de halogenuro que asegura una extracción total y constante se realizó una serie de experimentos en los que se extrajeron 100 μg totales de Sn por el procedimiento general, utilizando un medio ácido perclórico 0.5M y cantidades variables de cada halogenuro.

1.2.1.- Influencia de la concentración de Cl^- sobre la extracción del complejo $\text{Cl}_2\text{OxH-Cl}^-$ -Sn(IV)

Se estudió el rango de concentración comprendido entre 10^{-3} a 2M.

Los resultados obtenidos se dan en la Tabla XXX:

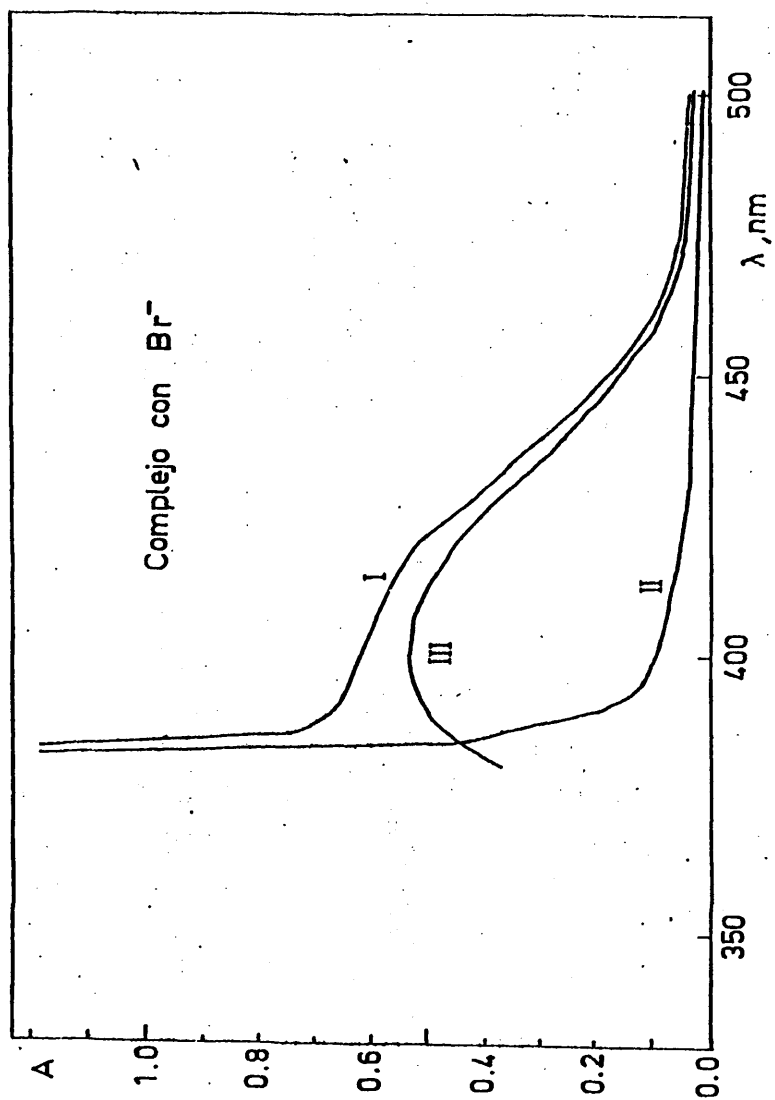


Fig. 33

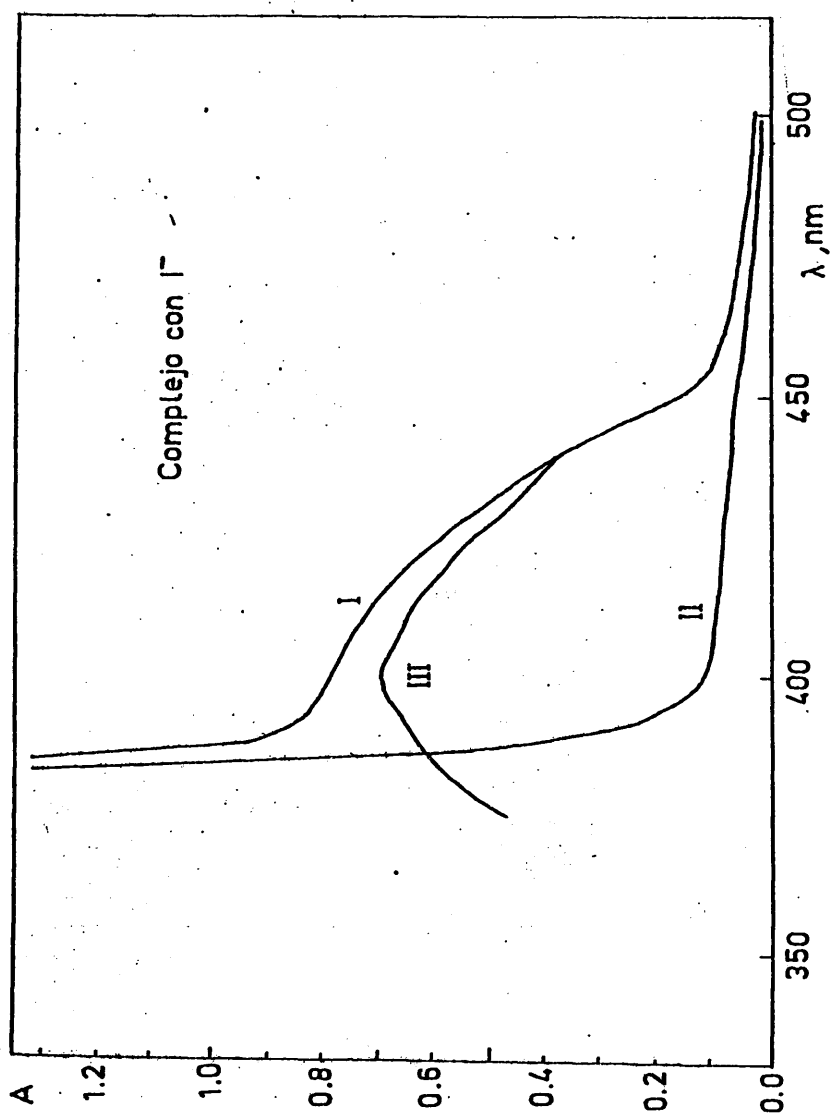


FIG. 34

TABLA XXX

$[Cl^-]M$	Abs(403 nm):
0	0.00
10^{-3}	0.31
10^{-2}	0.33
5×10^{-2}	0.36
10^{-1}	0.45
2×10^{-1}	0.46
5×10^{-1}	0.45
1.0	0.42
1.5	0.32
2.0	0.29

Se observa que en el rango de concentraciones comprendido entre 10^{-1} y 1 M la extracción es máxima y constante. Por ello, se elige la concentración 2×10^{-1} M en cloruros para el trabajo posterior.

1.2.2.- Influencia de la concentración de SCN^- sobre la extracción del complejo $Cl_2OxH-SCN^-$ -Sn(IV).

Los resultados obtenidos para concentraciones crecientes en ión SCN^- aparecen en la Tabla XXXI. A la vista de los resultados se deduce que el margen de concentraciones de sulfocianuro óptimo es el comprendido entre 2×10^{-2} M y 8×10^{-1} M, obteniéndose una curva de extracción semejante a cuando se utiliza ión Cl^- .

TABLA XXXI

$[SCN^-] M$	Abs (400 nm)
0	0,00
10^{-3}	0,32
2×10^{-2}	0,43
10^{-1}	0,40
8×10^{-1}	0,43
1,0	0,36
2,0	0,32

Tanto en el caso del complejo formado con cloruros, como en el correspondiente de sulfocianuro, a medida que la concentración del halogenuro o pseudohalogenuro aumenta, los blancos absorben notablemente, tomando coloración amarilla.

1.2.3.- Influencia de la concentración de Br^- en la extracción del complejo $Cl_2OxH-Br^- - Sn(IV)$

Se estudió el margen de concentraciones comprendido entre 10^{-2} y 2M, obteniéndose los resultados que aparecen en la Tabla XXXII.

TABLA XXXII

$[Br^-] M$	Abs(402 nm)
10^{-2}	0,56
5×10^{-2}	0,53
10^{-1}	0,53
5×10^{-1}	0,53
1,0	0,52
1,5	0,50
2,0	0,48

Se observa que la absorbancia permanece constante en todo el rango de concentraciones ensayado. Por tanto el % de extracción del complejo ternario correspondiente es constante e independiente de la concentración de Br^- casi en todo el margen de concentraciones ensayado .

1.2.4.- Influencia de la concentración de I^- en la extracción del complejo $\text{Cl}_2\text{OxH-I}^- \text{-Sn(IV)}$.

El margen de concentración ensayado de este haluro es el comprendido entre $5 \times 10^{-3} \text{M}$ y 1M , obteniéndose los resultados que aparecen en la Tabla XXXIII.

TABLA XXXIII

$[\text{I}^-] \text{M}$	Abs (401 nm)
5×10^{-3}	0.69
10^{-2}	0.70
5×10^{-2}	0.70
10^{-1}	0.69
5×10^{-1}	0.69
1.0	0.68

Estos resultados muestran que, al igual que ocurría cuando hay Br^- en el medio, la extracción es prácticamente completa en todo el rango de concentraciones ensayado .

La concentración de trabajo elegida para ensayos subsiguientes fué $5 \times 10^{-2} \text{M}$ en I^- por ser un valor intermedio, siendo los blancos relativamente bajos.

Conclusiones.-

A partir de los resultados de estos ensayos preliminares se eligieron, para un estudio más detallado y la puesta a punto de una posterior determinación analítica del estaño, los comple-

jos ternarios formados con Cl^- y con I^- . El ión Cl^- se eligió en principio por su mayor resistencia a los agentes Red-Ox y a fines comparativos ya que había sido utilizado con la oxina (B.II).

En cuando a la elección del complejo formado con ión I^- este se justifica por ser el que presentó el coeficiente de extinción molar más elevado (mayor sensibilidad analítica).

IV.2.- ESTUDIO DEL COMPLEJO $\text{Sn(IV)-Cl-C}_2\text{O}_x\text{H}$

IV.2.- ESTUDIO DEL COMPLEJO $\text{Sn-Cl-Cl}_2\text{OxH}$

2.1.- Extracción desde distintos medios ácidos.

Se eligieron para su estudio los medios sulfúrico y perclórico, desechándose los medios clorhídrico y nítrico ya que como se indicó anteriormente en el apartado III.1 presentan serios inconvenientes.

2.1.1.- Extracción desde medio sulfúrico

En unos experimentos previos, se observó que el complejo que se forma en presencia de ión Cl^- , se extrae en su totalidad desde medio 0.3 M en sulfúrico.

Por esto, se pasó a ensayar el límite máximo de la concentración en el ácido mineral, que permite extraer el metal, con el reactivo en estudio.

La influencia de la concentración de SO_4H_2 en la extracción se da en la Tabla XXXIV y se encuentra la representación gráfica en la Fig. 35, en la que se observa que desde un medio 0.3 a 2M en SO_4H_2 el % de extracción del metal se mantiene constante.

TABLA XXXIV

$[\text{SO}_4\text{H}_2]\text{M}$	Abs_T	Abs_B	Abs
0.3	0.517	0.072	0.445
0.5	0.536	0.065	0.479
1.0	0.550	0.085	0.465
1.5	0.626	0.145	0.452
2.0	0.646	0.188	0.472
3.0	0.525	0.221	0.310
4.0	0.332	0.240	0.075
5.0	0.185	0.175	0.000

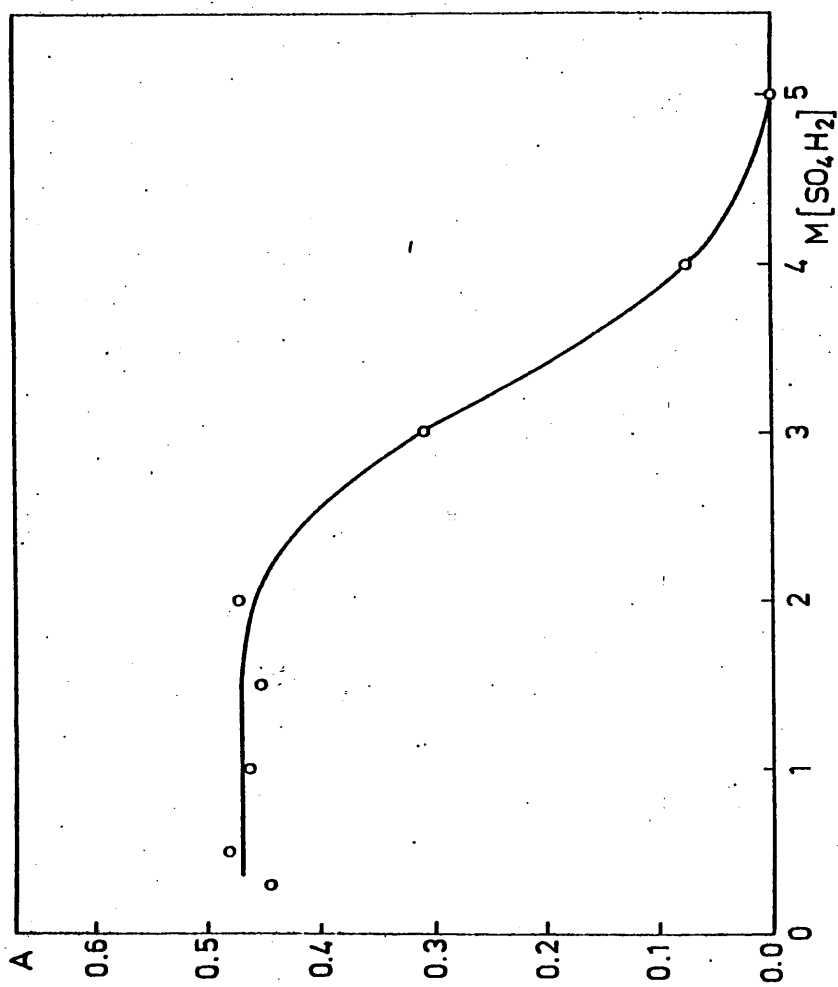


FIG. 35

Se estudió a continuación la influencia del pH sobre la extracción, comprobando que a partir de $\text{pH} = 1$ el máximo de absorción se va desplazando hacia longitudes de onda más cortas, de modo que a partir de $\text{pH} = 3$, el máximo aparece ya a 390 nm. La magnitud de la variación para diferentes valores de pH se da en la Tabla XXXV. Los espectros a distintos pH se encuentran en la Fig. 36

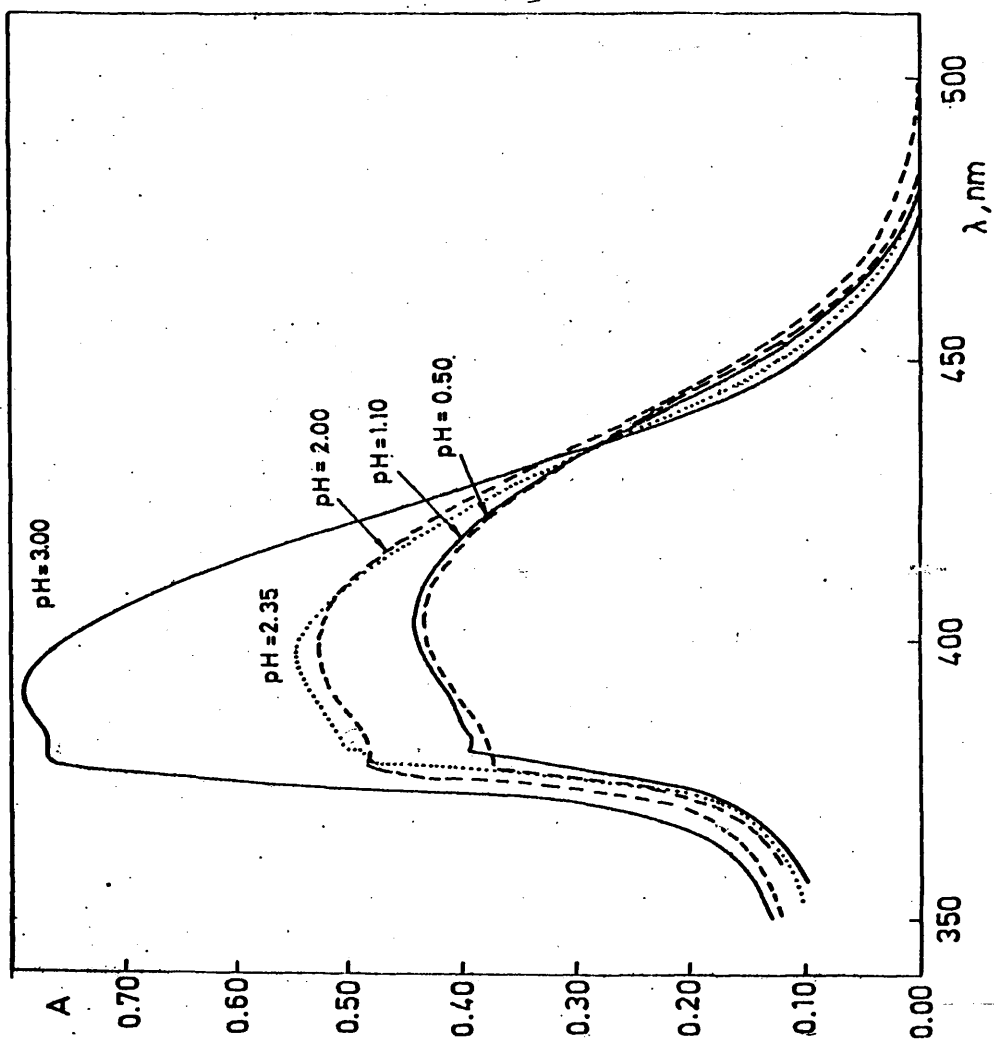
TABLA XXXV

pH	max	Abs _T	Abs _B	Abs (λ_{max})
4.00	390	1.400	0.280	1.120
3.10	390	1.000	0.250	0.790
2.35	397	0.720	0.150	0.547
2.10	400	0.620	0.100	0.530
1.10	403	0.535	0.055	0.442
0.70	403	0.520	0.057	0.435
0.60	403	0.517	0.072	0.445
0.40	403	0.536	0.075	0.469
0.20	403	0.550	0.085	0.465
0.10	403	0.626	0.145	0.452

Es interesante señalar que los espectros obtenidos a $\text{pH} \geq 3$ en presencia de ión Cl^- son análogos a los obtenidos en ausencia del mismo desde un $\text{pH} = 1$ a 9.

2.1.2.- Extracción desde medio perclórico.

La mayor solubilidad de las sales derivadas del ácido perclórico, respecto a las que puede formar el ácido sulfúrico, nos llevó a estudiar el ClO_4H como ácido mineral, para ajustar la acidez del medio desde el que se extrae el Sn (IV) con dicloroxi-



na en cloroformo.

Con el fin de comprobar que el empleo del ácido perclórico no alteraba la naturaleza del complejo extraído, se registraron los espectros del complejo extraído desde este medio, frente a cloroformo y frente a blanco de reactivo. En ellos se demuestra que el complejo extraído es análogo al obtenido desde medio sulfúrico, con un máximo de absorción a 403 nm y con el mismo coeficiente de extinción molar.

- Influencia de la concentración de ClO_4H .

Al igual que en el caso del medio sulfúrico, se estudió el complejo formado en presencia de cloruros, investigando el efecto de concentraciones crecientes de ClO_4H sobre la extracción.

Los resultados obtenidos aparecen en la Tabla XXXVI y se representan en la Fig. 37. La observación de la figura muestra que hasta una concentración en el ácido de 1M la extracción es máxima, a partir de 1.25 M se produce una disminución rápida en el % de extracción y para acideces superiores a 4M la extracción se hace nula.

TABLA XXXVI

$[\text{ClO}_4\text{H}]/\text{M}$	Abs
0.5	0.42
1.0	0.42
2.0	0.32
3.0	0.13
4.0	0.01
5.0	0.00

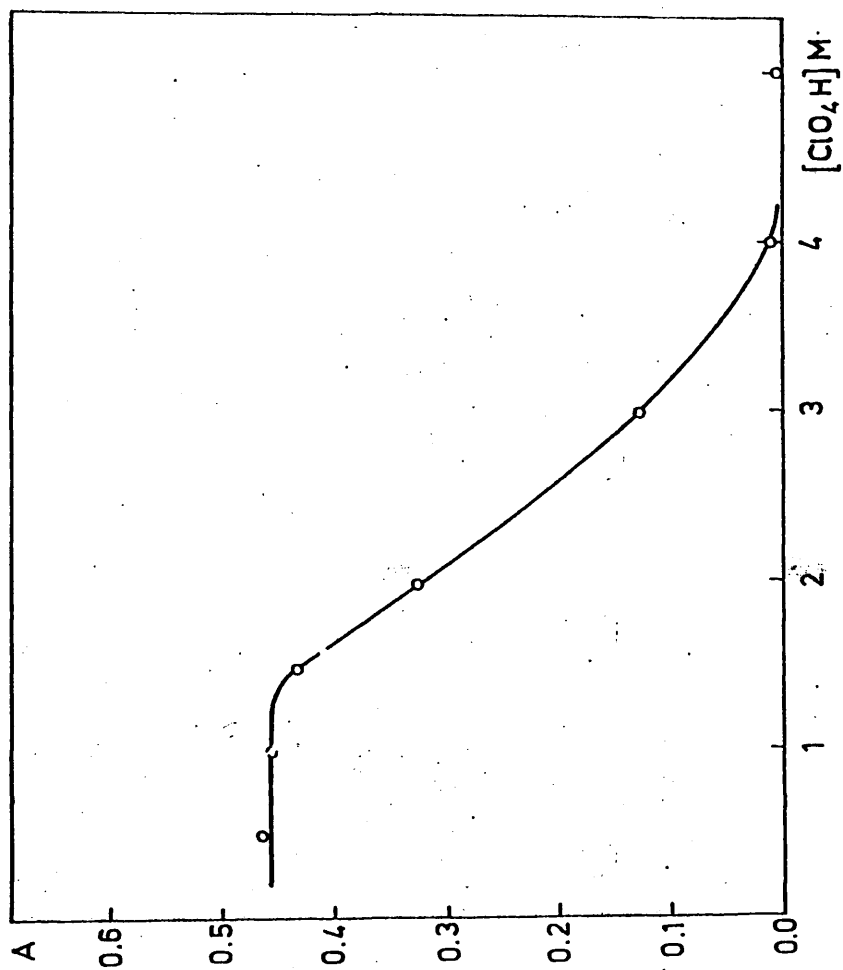


FIG. 37

- Influencia del pH del medio acuoso

Se realizaron las experiencias con 100 μg totales de Sn(IV) y un ajuste del pH posterior a la adición del reactivo.

Para dicho ajuste final del pH de la fase acuosa se utilizó amoníaco 1 y 2 M según los casos.

Los resultados obtenidos aparecen en la Tabla XXXVII. Tales resultados demuestran que como en el caso de la extracción desde medio sulfúrico, a partir de un $\text{pH} \geq 1$, la longitud de onda de máxima absorción comienza a desplazarse hipsocromicamente hasta alcanzar un valor constante e igual a 390 nm a partir de $\text{pH} \geq 3$.

TABLA XXXVII

pH	λ_{max}	Abs(λ_{max})
0.6	403	0.45
1.1	402	0.48
1.4	400	0.55
1.7	398	0.59
2.8	390	0.80
3.8	390	0.95
4.8	390	1.05
5.2	390	1.07
6.8	390	1.08
7.0	390	1.12
7.6	390	1.12
8.4	390	1.12
8.6	390	1.12
8.9	390	1.12

Se elige el medio SO_4H_2 para experimentos posteriores.

2.2.- Establecimiento de las condiciones experimentales
óptimas de formación del complejo.

Se ensayó en primer lugar la influencia del tiempo de agitación y la concentración del reactivo. Los resultados obtenidos en los ensayos de tiempos crecientes de agitación de los embudos, extrayendo 100 μg de Sn con reactivo dicloroxina al 1% en cloroformo desde medio SO_4H_2 1.5M, se dan en la Tabla XXXVIII

TABLA XXXVIII

t_{agit}	Abs_T	Abs_B	Abs_S
3 min.(manual)	0.520	0.045	0.470
5 min (manual)	0.505	0.045	0.468
10min (manual)	0.515	0.045	0.470
20min (mecánica)	0.515	0.045	0.460
30min (mecánica)	0.520	0.045	0.470

Puede observarse que la absorbancia permanece constante a partir de un tiempo de agitación corto, de 3 minutos. Para asegurar la extracción completa se fija en 4 minutos el tiempo de agitación.

Se estudió así mismo la estabilidad del extracto orgánico con el tiempo, encontrándose que la absorbancia permanece constante hasta 24 horas, máximo ensayado.

Estudiado el efecto de la concentración del reactivo Cl_2OxH en disolución cloroformica sobre la extracción del Sn(IV), se obtienen los resultados que se dan en la Tabla XXXIX

TABLA XXXIX

$[Cl_2OxH]\%$	Abs _T	Abs _B	Abs
0.25	0.332	0.020	0.315
0.50	0.455	0.022	0.430
0.75	0.483	0.034	0.450
1	0.510	0.047	0.463
Saturación	0.540	0.072	0.462

Estos datos se encuentran representados gráficamente en la Fig. 38. Aunque el uso del reactivo en concentración de 0.75 % en cloroformo es suficiente para conseguir la máxima extracción, se eligió una concentración del 1% para asegurar un exceso adecuado.

- Procedimiento operatorio general.-

El procedimiento operatorio general queda establecido como sigue: En un embudo de separación se adiciona un volumen de solución de Sn(IV) que contenga 40-150 μ g de estaño y el ácido sulfúrico necesario para asegurar una concentración final de este de 1.5-2M. Se añade 1 ml de solución 2M de $ClNH_4$. Se ajusta el volumen de la fase acuosa a 10 ml con agua bidestilada. Se añade a continuación 10 ml de la solución de dicloroxina en cloroformo al 1% y se agita suavemente para conseguir una distribución rápida del reactivo entre ambas fases; se deja reposar durante 5-10 minutos y finalmente se extrae el Sn(IV) agitando manualmente el embudo durante 4 minutos. Se deja que se separen las fases y se recoge la fase orgánica, previo paso por papel de filtro Whatman nº 1 para eliminar el agua. Se mide la absorbancia a 403 nm frente a un blanco preparado extrayendo todos los reactivos en ausencia del estaño.

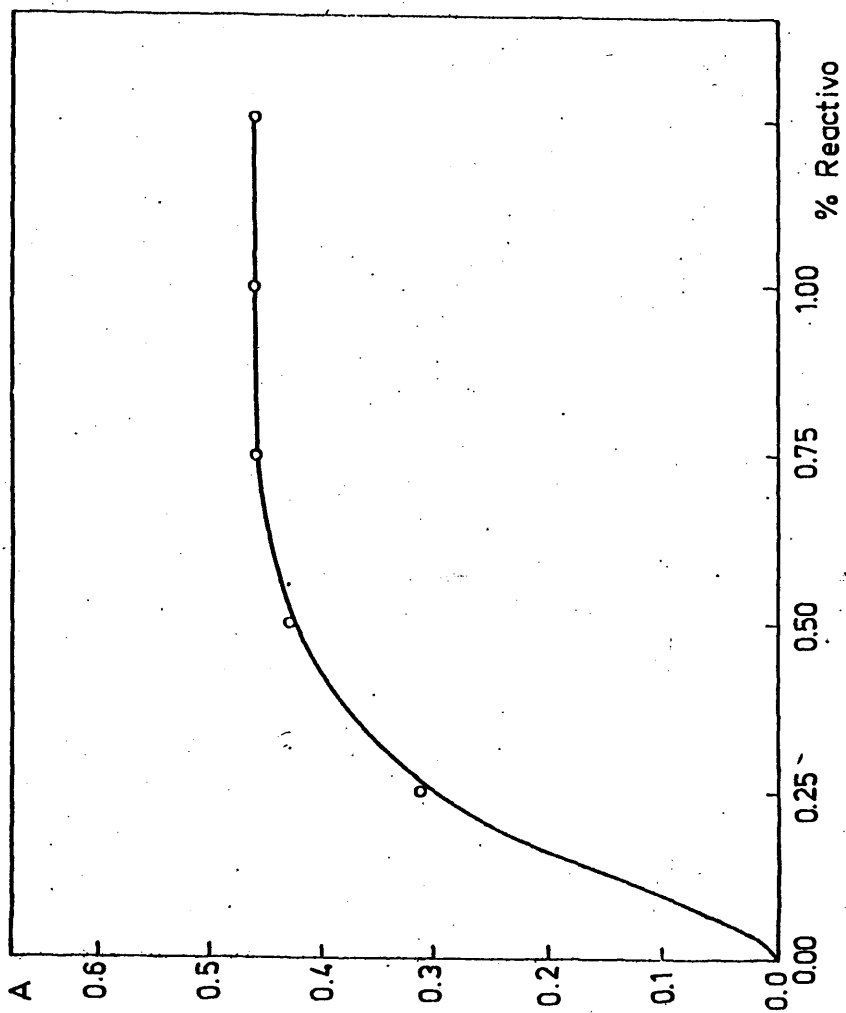


FIG. 38

2.3.- Estequiometría del complejo $\text{Cl}_2\text{Ox}-\text{Cl}-\text{Sn(IV)}$

Los experimentos realizados para establecer la fórmula estequiométrica de este complejo ternario, los hemos dividido al igual que se hizo en el estudio de la estequiometría del complejo binario, en dos partes: estudios espectrofotométricos del complejo extraído en una fase orgánica de cloroformo y estudios realizados sobre el complejo sólido obtenido por precipitación. Pasamos a exponerlos a continuación detalladamente.

2.3.1.- Métodos espectrofotométricos clásicos: determinación de la relación Sn/Dicloroxina.-

Por tratarse de un sistema mixto, se operó con uno de los componentes en concentración fija y en exceso y dependiendo del método utilizado, se varió la de los otros dos componentes (variaciones continuas isomolares) o bien se mantuvo fija la concentración del segundo componente y se varió la del tercero (relaciones molares).

Describiremos en primer lugar todas las series de experimentos realizados en presencia de exceso de ión Cl^- para obtener la relación $\text{Sn(IV)} : \text{Dicloroxina}$ (en un segundo apartado detallaremos los realizados en presencia de exceso del reactivo dicloroxina para obtener la relación $\text{Sn(IV)} : \text{Cl}^-$).

- Método de las relaciones molares

Se prepararon dos series de embudos con la característica común de asegurar en la disolución una cantidad de cloruro en exceso para poder estudiar como variable la relación de combinación $\text{Sn(IV)} : \text{Cl}_2\text{OxH}$. Se fijó la concentración de ión Cl^- en 0.2 M. La acidez del medio se mantuvo entre 1.4 M y 1.7 M en SO_4H_2 , zona en la cual la extracción es máxima, según se comprobó en experimentos anteriores.

Ambas series se prepararon siguiendo el procedimiento operatorio general.

En la primera se utilizó una concentración fija y constante de metal igual a 2.36×10^{-4} M y se varió convenientemente la concentración de dicloroxina de tal forma que la relación de concentraciones C_L/C_M variase desde 1 a 250. Las medidas de absorbancia se efectuaron a la λ característica del complejo, es decir 403 nm. Se hizo además una recta de calibrado para el reactivo solo, con objeto de restar la absorbancia debida al reactivo. Los resultados obtenidos se encuentran en la Tabla XI y representados gráficamente en la Fig. 39. En ella se puede observar que existen dos cambios de pendiente, obteniéndose un primer punto de corte de las asíntotas a $C_L/C_M = 27$ y un segundo punto de corte a $C_L/C_M = 87$, lo que quiere decir que se forman dos complejos. En ambos casos el punto de corte debe encontrarse desplazado positivamente de la posición estequiométrica, lo que indica, como se refirió en la descripción del método (B.I. 3.1.), que los complejos formados están notoriamente disociados.

TABLA XL

$C_M = \text{cte}$ M	C_L M	C_L / C_M	Abs = 403 nm
2.36×10^{-4}	2.36×10^{-4}	1.0	0.018
	4.72×10^{-4}	2.0	0.041
	7.08×10^{-4}	3.0	0.058
	1.0×10^{-3}	4.2	0.102
	2.0×10^{-3}	8.4	0.205
	3.0×10^{-3}	12.6	0.313
	4.0×10^{-3}	16.8	0.420
	5.0×10^{-3}	21.0	0.525
	6.0×10^{-3}	25.2	0.598
	7.0×10^{-3}	29.4	0.665
	8.0×10^{-3}	33.6	0.738
	9.0×10^{-3}	37.8	0.760
	1.0×10^{-2}	42.0	0.790
	1.2×10^{-2}	50.4	0.845
	1.4×10^{-2}	58.8	0.890
	2.0×10^{-2}	84.0	1.008
	3.0×10^{-2}	126.0	1.095
	6.0×10^{-2}	252.0	1.085

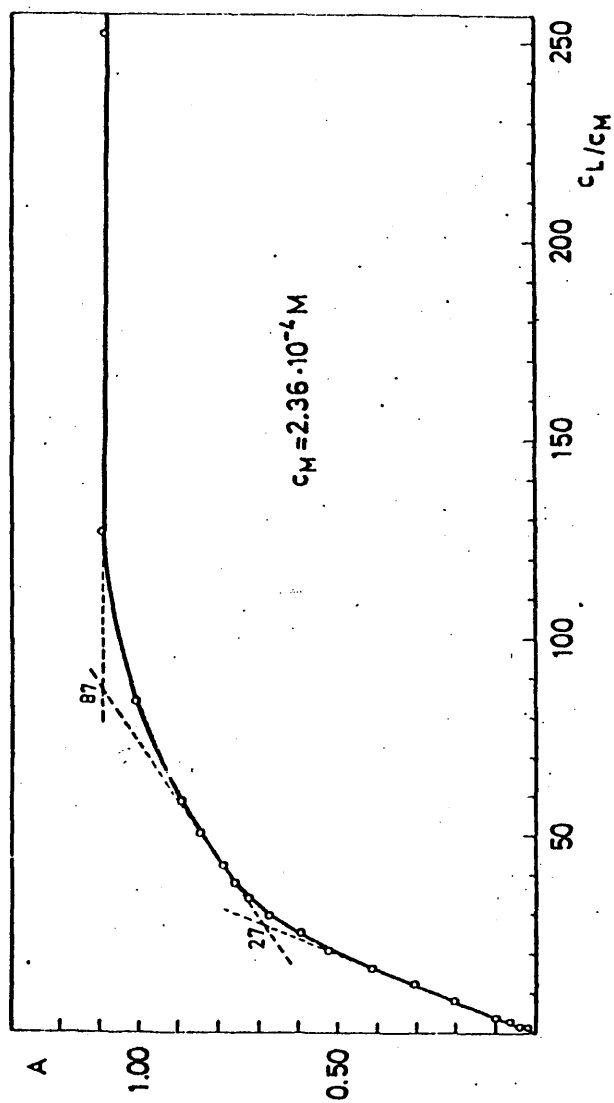


FIG. 39

Otro hecho interesante a observar es que la parte de curva hasta el primer punto de corte no presenta punto de inflexión (forma de S), lo que indicaría según lo expuesto en la descripción de este método, o bien en la del método de las rectas de Asmus (B.I.3.1), que la relación Sn(IV): dicloroxina es 1, en este primer complejo formado.

De la absorbancia máxima alcanzada podemos determinar el coeficiente de extinción molar aparente, ϵ , del segundo complejo formado, que resulta ser

$$\epsilon = \frac{1.100}{2.36 \times 10^{-4}} = 4.66 \times 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

que coincide con el coeficiente de extinción molar del complejo formado en gran exceso de reactivo ($4.68 \times 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) y mediante el cual se ha analizado el estaño en el método puesto a punto por nosotros.

En la segunda serie se utilizó una concentración fija y constante de reactivo igual a $2.13 \times 10^{-4} \text{ M}$ y se varió convenientemente la concentración de metal de tal forma que la relación de concentraciones C_M/C_L variase desde 5 a 224. Las medidas de absorbancia se efectuaron a la λ característica del complejo es decir 403 nm y frente a blanco de reactivo. Los resultados se encuentran en la Tabla XLI.

La máxima absorbancia alcanzada en la relación molar $C_M/C_L = 224$ no es la correspondiente al complejo formado en exceso de dicloroxina, sino mucho menor.

Esta experiencia pone de manifiesto que la influencia del estaño en el desplazamiento del equilibrio de formación del complejo ternario no es equivalente a la influencia del reactivo dicloroxina, no pudiéndose sacar conclusiones acerca de la estequiometría de los complejos formados en exceso de reactivo, ni

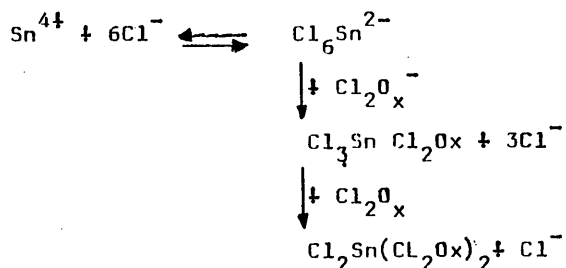
quiera que sean las mismas especies las que se forman en exceso o defecto de dicloroxina.

El Sn(IV) forma en disolución un complejo estable con los cloruros de fórmula $\text{Cl}_6\text{Sn}^{2-}$. El complejo ternario de dicloroxina se debe formar a partir de este y hay competencia de formación de complejos.

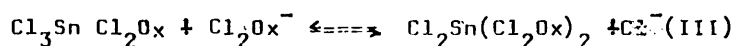
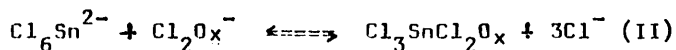
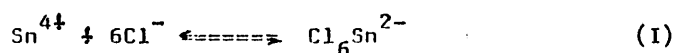
TABLA XLI.

$C_L = \text{cta}$ M	C_M M	C_M/C_L	Abs _T =403nm	Abs =403 nm
2.13×10^{-4}	1.1×10^{-3}	5	0.025	0.020
		10	0.042	0.037
		15	0.055	0.050
		20	0.072	0.067
		25	0.075	0.070
		30	0.081	0.076
		35	0.095	0.090
		40	0.105	0.100
		45	0.128	0.123
		50	0.130	0.125
		60	0.157	0.152
		70	0.175	0.172
		100	0.180	0.175
		150	0.237	0.232
		224	0.312	0.307

Esto se podría formular como sigue:



En el primer experimento de relaciones molares, se pone fija y en gran exceso la cantidad de Cl^- , fija la concentración de Sn y se aumenta la concentración de $\text{Cl}_2\text{O}_x\text{H}$



por ello al aumentar la concentración de dicloroxina se van desplazando los equilibrios II y III a la derecha.

Ahora bien, en el segundo experimento de relaciones molares con concentración de ligando cte., la situación es distinta, pues se pone fija y en gran exceso la cantidad de Cl^- , fija y en defecto la concentración de dicloroxina y se aumenta la concentración de Sn(IV) . El Sn lo que hace es desplazar el equilibrio I a la derecha pero su influencia en los equilibrios II y III es muy pequeña.

En conclusión: podemos decir que no es aplicable en estas condiciones el método de relaciones molares para establecer la composición real del complejo extraído.

- Método de las rectas de Asmus

Se utilizaron los datos experimentales obtenidos al prepa

rar una nueva serie de relaciones molares del sistema Sn(IV) - Dicloroxina en la que se mantiene la concentración de cloruros constante y en gran exceso y constante también la concentración de Sn (IV) e igual a $3.37 \times 10^{-4} M$ y se varia la del reactivo de forma que C_L/C_M varie de 0.9 a 5.0, con objeto de llevar a cabo este método.

Se hizo así con el fin de obtener los valores correspondientes a relaciones molares pequeñas, que son los que cumplen la condición exigida por el método (C_L inicial $\approx C_L$ equilibrio, C complejo ≈ 0). Se trabaja por tanto en la zona de formación - del 1^{er} complejo, del cual se obtendrá la estequiometría.

La aplicación del mismo consiste, como dijimos anteriormente, en representar $1/A$ frente a $1/V^n$, siendo V el volumen adicionado de la especie que varia su concentración a lo largo de la serie y "n" un coeficiente que representa la posible relación estequiométrica existente entre el ión Sn(IV) y el reactivo dicloroxina.

En nuestro caso los valores dados a "n" han sido 0.5, 1, 2 y 3 correspondientes a las estequiometrias M_2L , ML , ML_2 y ML_3 .

Los datos experimentales obtenidos al aplicar el método de la relación molar se encuentran en la Tabla XLII.

TABLA XLII

$C_M = cte$ M	ml Cl_2OxH $3.37 \times 10^{-3} M$	C_L M	C_L/C_M	Abs = 403 nm
3.37×10^{-4}	0.9	3.03×10^{-4}	0.9	0.022
	1.0	3.37×10^{-4}	1.0	0.024
	1.5	5.05×10^{-4}	1.5	0.039
	2.0	6.74×10^{-4}	2.0	0.056
	3.0	1.01×10^{-3}	3.0	0.094
	5.0	1.68×10^{-3}	5.0	0.160

Los resultados del tratamiento matemático de Asmus a los datos experimentales anteriores se dan en la Tabla XLIII y se han representado en la Fig. 40.

TABLA XLIII

ml dicloroxina $3.37 \times 10^{-3} M$	$1/V^n$				A	1/ A
	n= 0.5	n= 1	n= 2	n=3		
0.9	1.05	1.10	1.23	1.37	0.022	45.4
1.0	1.00	1.00	1.00	1.00	0.024	41.6
1.5	0.81	0.66	0.44	0.296	0.039	25.6
2.0	0.70	0.50	0.25	0.125	0.056	17.8
3.0	0.57	0.33	0.11	0.037	0.094	10.6
5.0	0.44	0.20	0.04	0.008	0.160	6.25

La observación de dicha Fig. 40 demuestra que el representar $1/A$ frente a $1/V^n$ se obtiene una recta para el caso en que $n=1$ lo cual implica una relación $Sn(IV): Cl_2OxH$ 1:1 para el primer complejo formado. El método de Asmus no puede aplicarse para determinar la estequiometría del segundo complejo formado, por formarse este a expensas del primero, existiendo mezcla de ambos complejos, en la zona donde debería aplicarse el método.

- Método de las variaciones continuas

Relación $Sn-Cl_2Ox$

Para determinar la relación Sn - Dicloroxina en el complejo ternario, se utilizó siempre un gran exceso de ión Cl^- . Se prepararon tres series de muestras, de forma que la fracción molar de metal variase de 0.1 en 0.1 unidades (ó de 0.05 en 0.05 cuando conviene) siendo $C_T = C_L + C_M$ igual a cte. y cubriendo un intervalo de fracción molar de 0.1 a 1.0. La diferencia entre las

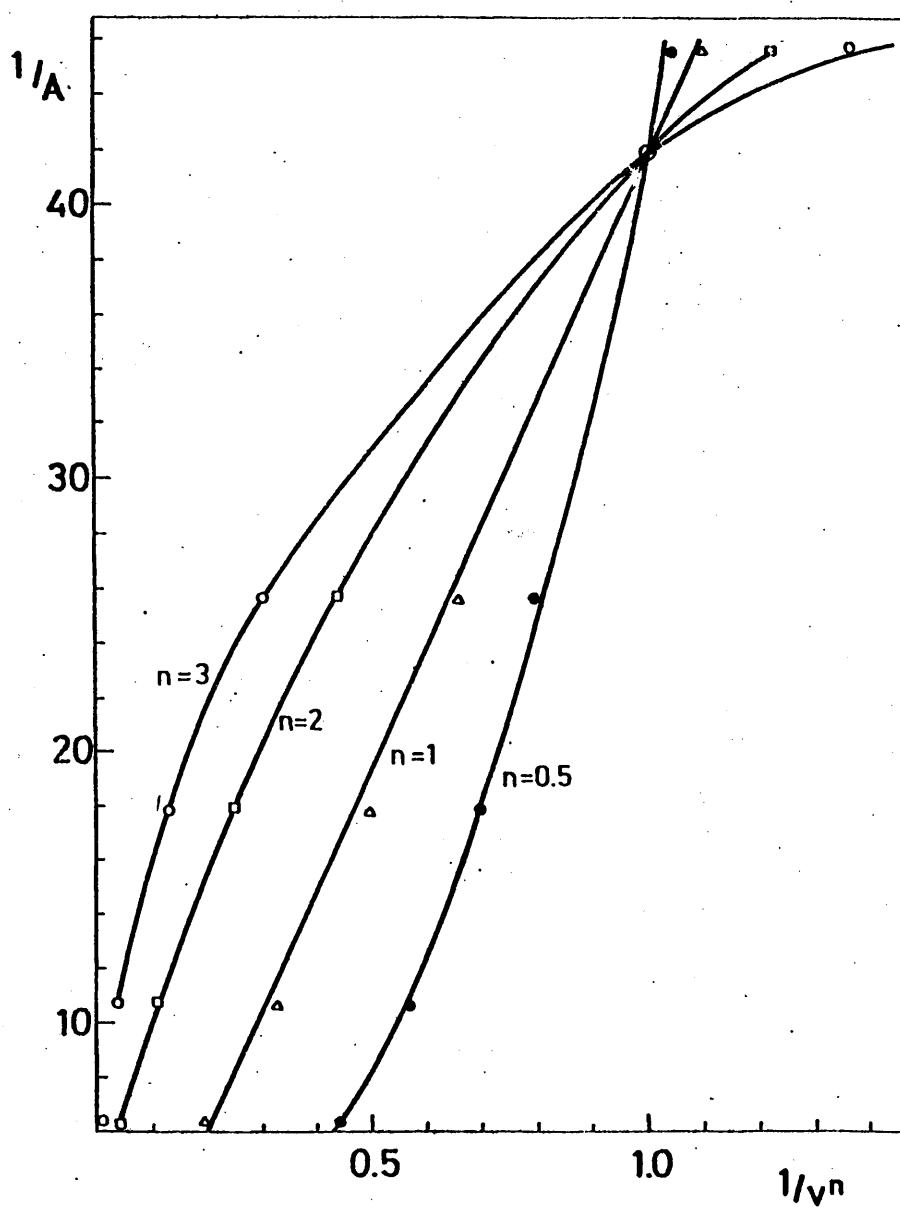


FIG. 40

series de muestras fueron las concentraciones totales empleadas $C_T = 1.68 \times 10^{-3} M$ en la primera, $C_T = 2.52 \times 10^{-3} M$ en la 2ª y $C_T = 4.21 \times 10^{-3} M$ en la tercera. En medio acuoso se fijó $[SO_4H_2] = 1M$ para mantener las condiciones de acidez optimas.

Las medidas experimentales de absorbancia se efectuaron frente a blancos espectrofotométricos la longitud de onda de 403 nm, característica del sistema ternario y en la tercera serie también a 400 y 420 nm.

Las medidas de absorbancia halladas se encuentran en las tablas XLIV, XLV y XLVI.

TABLA XLIV

$X_{Sn} = \frac{C_M}{C_L + C_M}$	Abs_{403nm}
0	0.017
0.05	0.037
0.10	0.060
0.15	0.085
0.20	0.097
0.30	0.115
0.40	0.117
0.50	0.117
0.60	0.107
0.70	0.087
0.80	0.060
0.90	0.037

TABLA XLV

$X_{Sn} = \frac{C_M}{C_L + C_M}$	Abs_{403nm}
0	0.009
0.1	0.202
0.2	0.315
0.3	0.405
0.4	0.435
0.5	0.435
0.6	0.405
0.7	0.302
0.8	0.265
0.9	0.110

TABLA XLVI

$X_{Sn} = \frac{C_M}{C_L + C_M}$	Abs _T 400 nm	Abs _T 410 nm	Abs _T 420
0.05	0.205	0.180	0.147
0.10	0.340	0.320	0.292
0.15	0.445	0.440	0.400
0.20	0.570	0.565	0.505
0.30	0.695	0.685	0.615
0.40	0.780	0.770	0.695
0.50	0.775	0.770	0.690
0.60	0.690	0.680	0.615
0.70	0.580	0.575	0.520
0.80	0.387	0.380	0.342
0.90	0.158	0.154	0.140

Al representar los valores de la absorbancia frente a la fracción molar del metal, se observó que en las condiciones de los ensayos, el complejo estaba muy disociado y que la absorbancia era máxima cuando la fracción molar tomaba los valores 0.39, 0.42 y 0.41 (ver Fig. 41)

Tomando el valor medio de las fracciones molares a las cuales la absorbancia es máxima $\bar{x} = 0.40$ para hallar la estequiometría resulta $n = 1.5$.

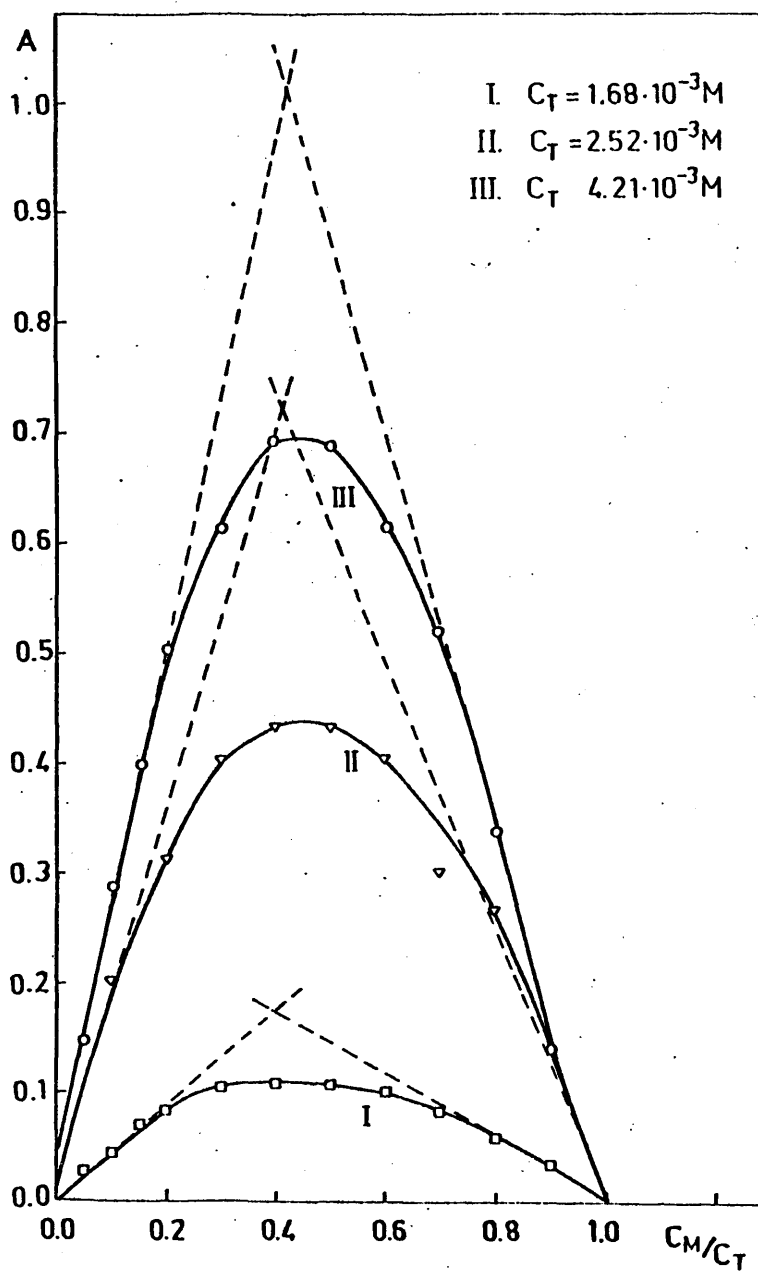


FIG. 41

Este valor fraccionario de n podría ser debido a que, en las condiciones en que se trabaja para aplicar el método de variaciones continuas, el exceso de ligando sobre el metal no es nunca muy grande en las mediciones observables y por tanto no se llega a la formación total del complejo ML_2 . La existencia de mezclas de complejos ML y ML_2 (dando por tanto la relación metal:ligando igual a 1.5), explicaría los resultados obtenidos por esta técnica.

2.3.2.- Método de extracción líquido-líquido

Una vez estudiada la estequiometría del complejo por los métodos espectrofotométricos clásicos, se pasó a aplicar el método de extracción líquido-líquido, del mismo modo como se hizo en el estudio del complejo binario.

Se realizaron experimentos en los cuales se mantienen constantes todas las especies, excepto la concentración total de reactivo en fase orgánica $[Cl_2OxH]_o$ y en los que se representa \log . D'frente a $\log [Cl_2OxH]_o$.

Resultados obtenidos. Se hicieron tres series de experimentos. El procedimiento operatorio en las dos primeras series fué el siguiente: en cada embudo se adicionó la solución de $Sn(IV)$ en SO_4H_2 3,6 M, la solución del ácido oxálico, la solución de SO_4H_2 3.25 M (necesaria para ajustar la acidez del medio a 1.6M) que llevaba disuelto el reactivo dicloroxina y solución de $ClNH_4$ para asegurar exceso de ión Cl^- . Se dejó reaccionar en este medio ácido 15 minutos. Posteriormente se añadieron 10 ml de cloroformo, se agitó 4 minutos, se esperó a que se separaran las fases y se midió la absorbancia de la fase orgánica a 403 nm, longitud de onda característica del complejo.

En la tercera serie el procedimiento operatorio fué ligeramente diferente, adicionándose el reactivo disuelto en cloroformo aunque en concentraciones análogas.

En todos ellos se mantuvo fija y en exceso la concentración de ión Cl^- igual a 0.2M, para obtener la relación estequiométrica entre los otros dos.

El cálculo de D se efectuó a partir de los datos obtenidos mediante análisis de estaño por espectrofotometría de Absorción Atómica.

En la primera serie se mantuvieron constantes las concentraciones finales de Sn(IV) igual a 10 $\mu\text{g/ml}$, de SO_4H_2 igual a 1.6M y de $[\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2]$ igual a 0.05 M. La concentración de reactivo se varió de 2.51×10^{-3} M a 1.86×10^{-2} M.

Los resultados estan en la Tabla XLVII. La representación gráfica en la Fig. 42 , recta I.

En la segunda serie se mantuvieron constantes y con el mismo valor las mismas especies de la serie primera, excepto la concentración de ácido oxálico que se hizo 0.025 M. Los resultados están en la Tabla XLVII y la representación gráfica es la recta II de la Fig. 42.

En la tercera serie se mantuvieron constantes las mismas especies pero se hizo en ausencia de ácido oxálico, es decir $[\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2] = 0$. Los resultados se encuentran en la Tabla XLVII. La representación gráfica en la Fig. 42 , recta III.

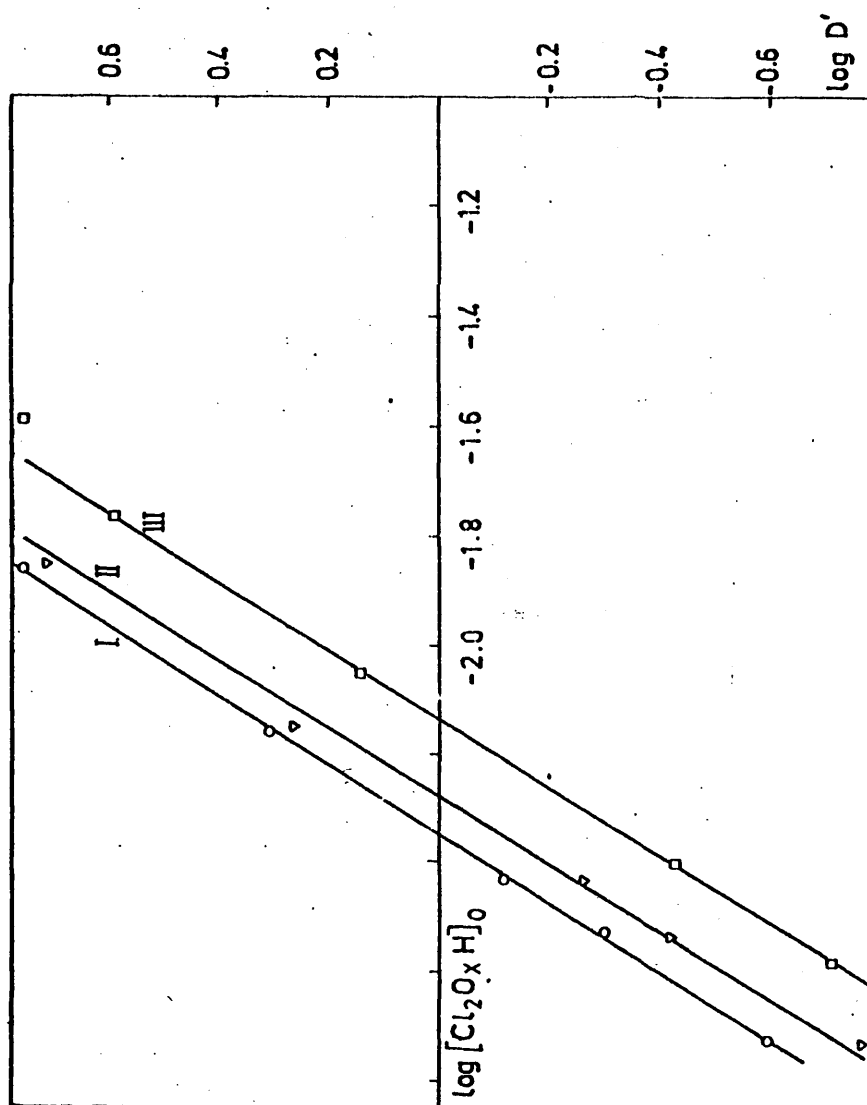


FIG. 42

TABLA XLVII

Abs	D'	log D'	log $\int_{0}^{1} C_{1,0} x^H dx$
0.080	0.174	- 0.760	- 2.73
0.150	0.383	- 0.416	- 2.53
0.192	0.548	- 0.261	- 2.43
0.350	1.833	0.263	- 2.15
0.455	5.250	0.720	- 1.86
0.110	0.257	- 0.590	- 2.73
0.180	0.500	- 0.300	- 2.53
0.233	0.750	- 0.120	- 2.43
0.362	2.03	0.307	- 2.15
0.460	5.66	0.753	- 1.86
0.090	0.166	- 0.700	- 2.58
0.149	0.275	- 0.420	- 2.40
0.315	0.582	0.144	- 2.06
0.430	0.794	0.586	- 1.76
0.460	0.850	0.753	- 1.58

Recta I

Recta II

Recta III

2.3.3.- Métodos espectrofotométricos

Obtención de la relación Sn(IV):Cl^-

Tras las experiencias descritas anteriormente que indican la existencia de una mezcla de complejos del tipo ML y ML_2 se procede a aplicar los diferentes métodos de determinación de estequiometrías de complejos, pero utilizando exceso de dicloroxina. La relación Sn(IV):Cl^- en el complejo ternario correspondiente, ML_xCl_y puede establecerse a partir de este tipo de experiencias, y con ello clarificar la naturaleza de las especies extraídas.

a) Método de las relaciones molares

Se preparó una serie de embudos de separación y se llevó a cabo la extracción del Sn(IV) con la precaución de asegurar en todo momento un exceso de dicloroxina para poder establecer la relación de combinación de los otros dos componentes del sistema es decir, la relación Sn:cloruro . Las muestras se realizaron siguiendo el procedimiento operatorio general.

La concentración constante y en exceso de dicloroxina se fijó en $2.0 \times 10^{-2} \text{ M}$, lo que supone un exceso de 94 veces sobre la concentración de metal. Esta se mantuvo constante e igual a $2.10 \times 10^{-4} \text{ M}$ y se varió convenientemente la concentración de cloruro de forma que la relación C_L/C_M variase de 0.5 a 2.600.

Los resultados se encuentran en la Tabla XLVIII y representados gráficamente en la Fig. 43. En ella se puede observar que la curva presenta punto de inflexión (forma de S), lo que indica que la relación $\text{Cl}^-:\text{Sn(IV)}$ es distinta de 1.

Asimismo hay que señalar que el punto de corte de las asíntotas a ambos lados de la curva corresponde a $C_L/C_M = 7$, encontrándose desplazado positivamente de la posición estequiométrica.

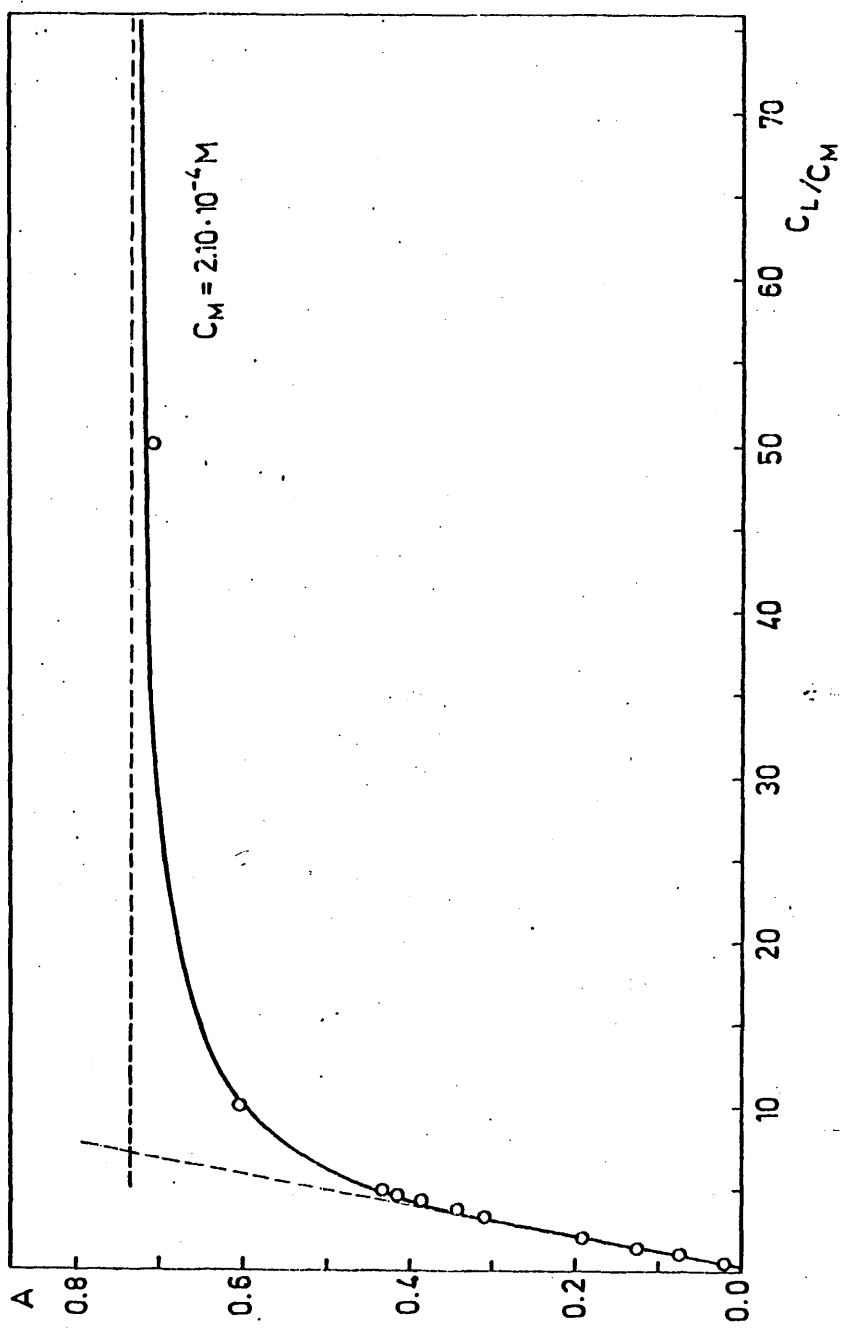


FIG. 43

trica lo que era de esperar dado el alto grado de disociación del complejo.

TABLA XLVIII

$C_M = \text{cte.}$ C_M	C_L C_M	C_L/C_M	Abs_T	Abs
$2. \cdot 10 \times 10^{-4}$	1.05×10^{-4}	0.5	0.080	0.020
		1.0	0.134	0.074
		1.5	0.192	0.132
		2.0	0.255	0.195
		3.0	0.371	0.311
		3.5	0.402	0.342
		4.0	0.445	0.385
		4.5	0.480	0.420
		5.0	0.500	0.440
		10.0	0.670	0.610
		50.0	0.790	0.720
		100.0	0.807	0.747
		470	0.900	0.840
		2600	0.870	0.810

b) Método de las rectas de Asmus

Los datos experimentales obtenidos al aplicar el método de las relaciones molares, en la serie en que se mantiene fija la concentración de Sn(IV) y se varia la de cloruros Tabla XLVIII fueron utilizados con objeto de llevar a cabo este método.

Los valores que se emplearon fueron los que correspondían a relaciones molares mas pequeñas, con objeto de que se cumpliera la condición que exige el método (C_L inicial $\approx C_L$ equilibrio, $C_{\text{complejo}} \approx 0$).

En este caso los valores dados a "n" han sido 1, 2 y 3 correspondientes a estequiometrias ML'_1 , ML'_2 y ML'_3 (siendo $L' \equiv Cl^-$).

Los resultados del tratamiento matemático de Asmus a los datos experimentales obtenidos al aplicar el método de las relaciones molares se encuentran en la Tabla XLIX.

TABLA XLIX

mlCl ⁻	1/V ⁿ			A	1/A
	n = 1	n = 2	n = 3		
0.250	4.00	16.0	64	0.074	13.5
0.375	2.66	7.1	18.9	0.132	7.57
0.50	2.00	4.0	8.0	0.195	5.13
0.75	1.33	1.77	2.37	0.311	3.21
0.875	1.14	1.30	1.49	0.342	2.92
1.00	1.00	1.00	1.00	0.384	2.59
1.125	0.89	0.79	0.70	0.420	2.38
1.250	0.80	0.64	0.51	0.440	2.27

En la Fig. 44 se puede observar que al representar 1/A frente a 1/Vⁿ se obtiene una recta para el caso en que n= 2, lo cual implica la relación estequiométrica Sn(IV)/Cl⁻1:2.

Se preparó una segunda serie de embudos utilizando una concentración constante y en exceso de dicloroxina igual a

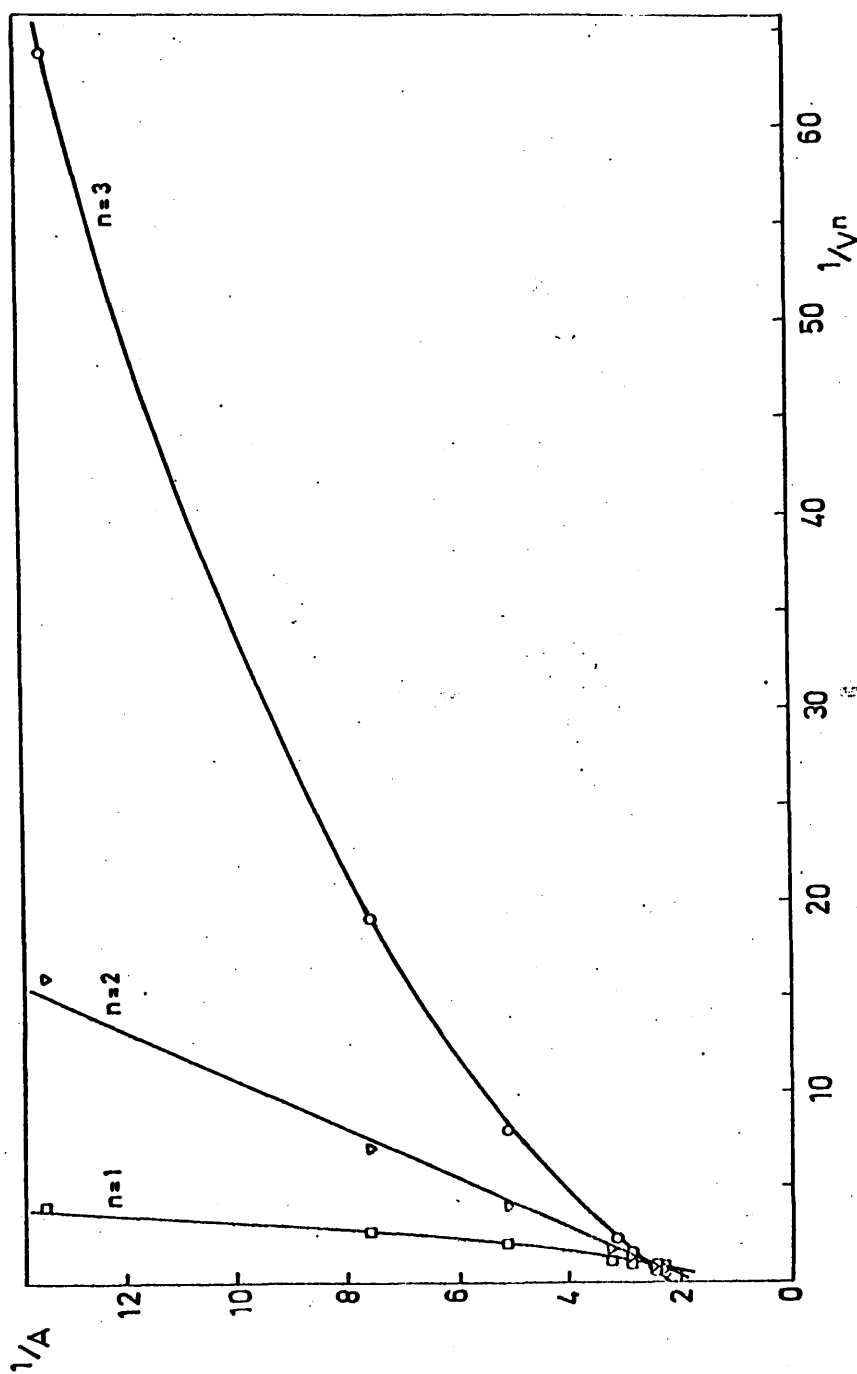


FIG. 44

$1.35 \times 10^{-2} \text{ M}$. La concentración de ión Cl^- se mantuvo constante e igual a $8.42 \times 10^{-4} \text{ M}$ y se varió convenientemente la concentración de metal de tal forma que la relación de concentraciones C_M/C_L variase desde 0.04 a 5.00.

Los resultados experimentales se encuentran en la Tabla L

TABLA L

$C_L = \text{cte}$	C_M/C_L	Abs_T	Abs
$8.42 \times 10^{-4} \text{ M}$	0.04	0.070	0.030
	0.08	0.135	0.095
	0.12	0.197	0.157
	0.16	0.240	0.200
	0.20	0.270	0.230
	0.40	0.455	0.415
	0.50	0.575	0.535
	0.60	0.620	0.580
	0.70	0.655	0.615
	0.80	0.685	0.645
	1.00	0.710	0.670
	2.00	1.25	1.210
	3.00	1.37	1.330
	5.00	1.60	1.560

Aplicado el método de Asmus se obtienen los resultados que aparecen en la Tabla LI y que se encuentran representados - gráficamente en la Fig. 45

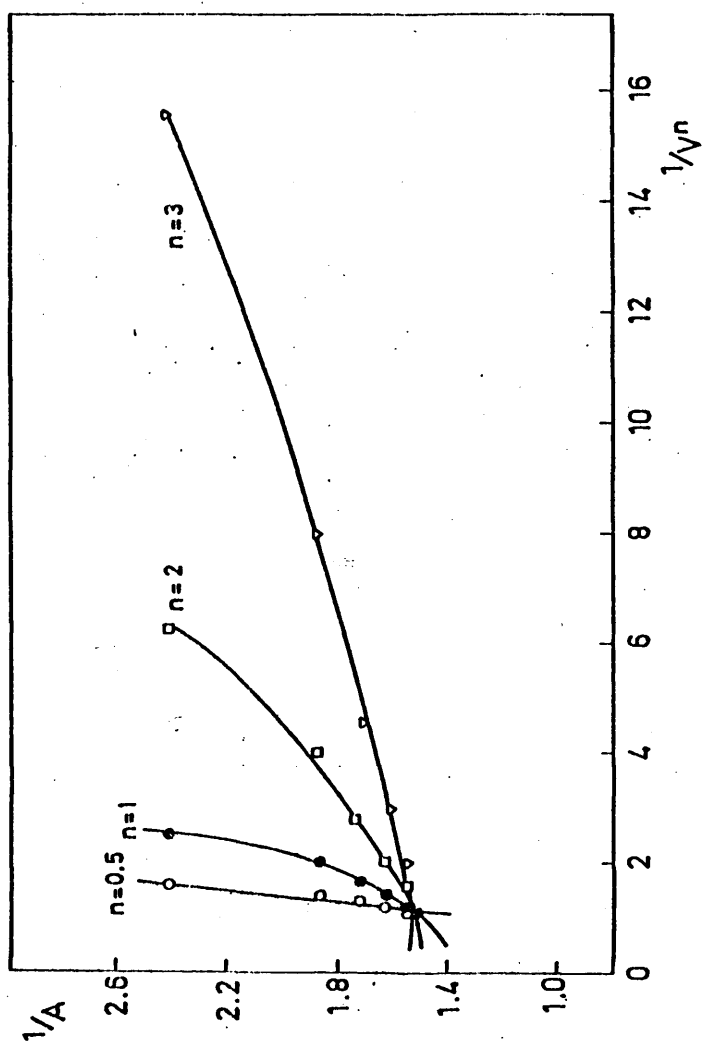


FIG. 45

· TABLA LI

ml Sn	$1/V^n$				Abs 403nm	$\frac{1}{\text{Abs}}$
	n= 0.5	n=1	n=2	n=3		
0.04	5	25	625		0.030	33.3
0.08	3.53	125	156		0.095	10.5
0.12	2.88	8.33	69.4	578	0.157	6.37
0.16	2.50	6.25	39.0	244	0.200	5.0
0.20	2.23	5.00	25.0	125	0.230	4.35
0.40	1.58	2.50	625	15.6	0.415	2.41
0.50	1.41	2.00	4.0	8.00	0.535	1.87
0.60	1.29	1.66	2.77	4.61	0.580	1.72
0.70	1.19	1.43	2.04	2.91	0.615	1.63
0.80	1.12	1.25	1.56	1.95	0.645	1.55
1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.670	1.49

Como puede observarse en dicha Fig. 45 aparece una línea recta cuando se le da a n el valor 0.5. Esto significa que $C_M/C_L = 0.5$ lo que confirma la relación $\text{Sn}:\text{Cl}^-$ 1:2 obtenido en la serie anterior de relaciones molares.

c) Métodos de las variaciones continuas

Relación Sn-Cl⁻

Para determinar la relación Sn-Cl^- en el complejo ternario, se utilizó un gran exceso de reactivo.

Se prepararon dos series de muestras de forma que la fracción molar del metal variase de 0.1 en 0.1 unidades o de 0.05 en 0.05. La diferencia entre ambas series de muestras fué la concentración total empleada $C_T = 4.213 \times 10^{-4} \text{ M}$ en la primera y $C_T =$

$8.425 \times 10^{-4} M$ en la segunda. En el medio se fijó $[SO_4 H_2] = 2M$ para evitar la extracción del complejo binario que se forma - cuando la conc. de ión Cl^- es muy pequeña.

Las medidas experimentales de absorbancia se efectuaron frente a blanco de cloroformo a la longitud de onda característica del complejo de 403 nm.

Los resultados se encuentran en las Tablas LII y LIII

TABLA LII

C_T	X_{Sn}	Abs _T 403 nm
$8.425 \times 10^{-4} M$	0.05	0.122
	0.10	0.191
	0.15	0.266
	0.20	0.319
	0.30	0.382
	0.40	0.390
	0.50	0.392
	0.60	0.360
	0.70	0.310
	0.80	0.235
	0.90	0.167
	1.00	0.095

TABLA LIII

C_T	X_{Sn}	Abs_T 403 nm
$4.213 \times 10^{-4} M$	0.05	0.052
	0.10	0.072
	0.15	0.095
	0.20	0.105
	0.30	0.122
	0.40	0.130
	0.50	0.132
	0.60	0.125
	0.70	0.100
	0.80	0.108
	0.90	0.075
	1.00	0.057

Al representar la absorbancia en función de la fracción molar de Sn(IV) en la Fig. 46 se observa que el corte de las rectas extrapoladas tiene lugar a una fracción molar 0.35 correspondiente a una estequiometría:

$$0.35 = \frac{1}{1+n} \quad n = \frac{1-x}{x} = 1.85$$

concordante con lo obtenido por los otros métodos aplicados.

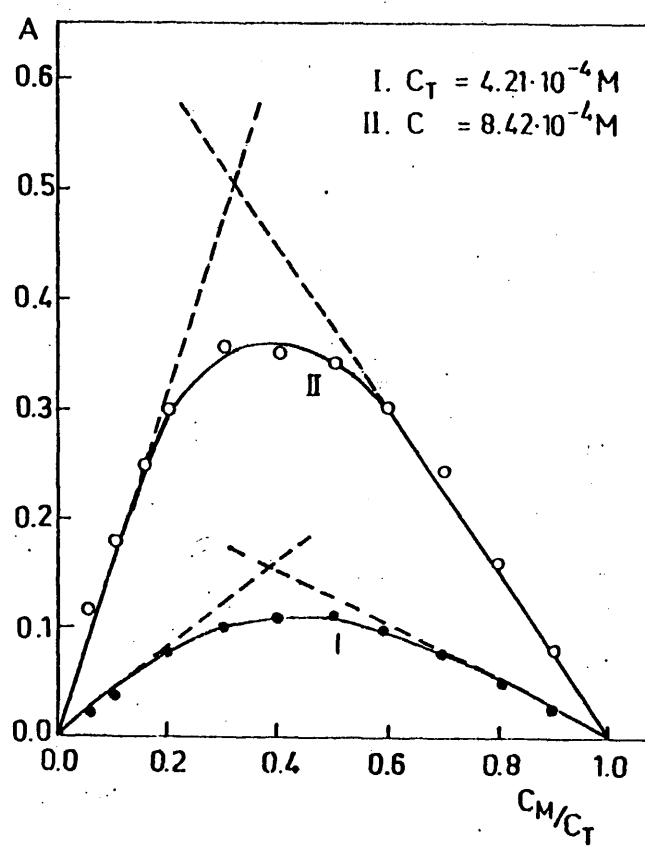


FIG. 46

2.3.4.- Estudios realizados sobre el complejo precipitado.

Se preparó el dicloroxinato de Sn(IV) por precipitación, según el método seguido por Matsuo y Funayama (71) para precipitar dibromooxinato de estaño.

La técnica experimental utilizada se detalla a continuación.

Se toman 20 ml de la solución de reserva de estaño que contiene 1 g/l de este metal disuelto en ácido sulfúrico 3.6 M y se le añade 0.2 g de ClNH_4 y se diluye al doble.

En otro vaso se pesan 0.8 g del reactivo Cl_2OxH y se disuelven en 30 ml de SO_4H_2 3.25 M. Una vez disuelto se añade agua hasta 60 ml.

Se mezclan las dos disoluciones y aparece inmediatamente una turbidez amarilla. Se tiene 2 horas al baño María obteniéndose un precipitado amarillo. Se deja reposar 15-20 minutos y se filtra sobre placa filtrante G-4. El precipitado se lava primero con ácido sulfúrico 3.25 M para disolver el exceso de reactivo libre, coprecipitado, que pudiera contener y luego con agua hasta comprobar que se ha eliminado totalmente los iones Cl^- y SO_4^{--} .

Finalmente se seca en la estufa a 80°C

- Cromatografía en capa fina del producto.

Para comprobar la pureza del producto obtenido como anteriormente se ha descrito, se eligen placas de sílica gel con aditivo de fluorescencia de la casa Merck del tipo F 254 de 0.25 mm de espesor.

Se disuelve 10 mg del ppdo en 10 ml de cloroformo y 10 mg de reactivo Cl_2OxH en 10 ml de cloroformo y se aplican 10 μl de cada una de ellas al pie de la placa.

Se prueban los siguientes eluyentes: Eter, cloroformo, metanol, acetona y n-Butanol. Así mismo se prueban las mezclas benceno-acético, benceno-metanol, metanol-acético, consiguiéndose con el metanol la mayor separación entre el reactivo y el complejo. Mientras que el complejo queda inmovil en el punto de aplicación, el reactivo presenta un R_f de 0.76.

Este diferente comportamiento del reactivo y del complejo frente al metanol, es debido a la diferente polaridad de uno y otro. Mientras que el reactivo es polar por tener el grupo OH el complejo no lo es, y por tanto el reactivo es desplazado hacia arriba por el metanol mientras el complejo no.

Mediante cromatografía en capa fina es posible, por consiguiente, comprobar la pureza del complejo obtenido.

En nuestro caso, al realizar la cromatografía del complejo no aparece la mancha debida al reactivo, confirmando que este ha sido eliminado.

- Espectro Infrarrojo.

El espectro de absorción IR del precipitado obtenido se realizó utilizando un espectrofotómetro de IR Perkin-Elmer 125.

A fines comparativos se obtuvieron los espectros correspondientes al reactivo puro y al complejo desecado, ambos en fase sólida, utilizando BrK como disolvente. Dichos espectros se dan en la Fig. 25 y 47.

Como puede observarse en estas figuras, en el complejo desaparecen las bandas de 1330 y 720 cm^{-1} que pueden ser asignadas a deformaciones del OH dentro y fuera del plano respectivamente. Esto indica que el OH ha sufrido modificación al formarse el

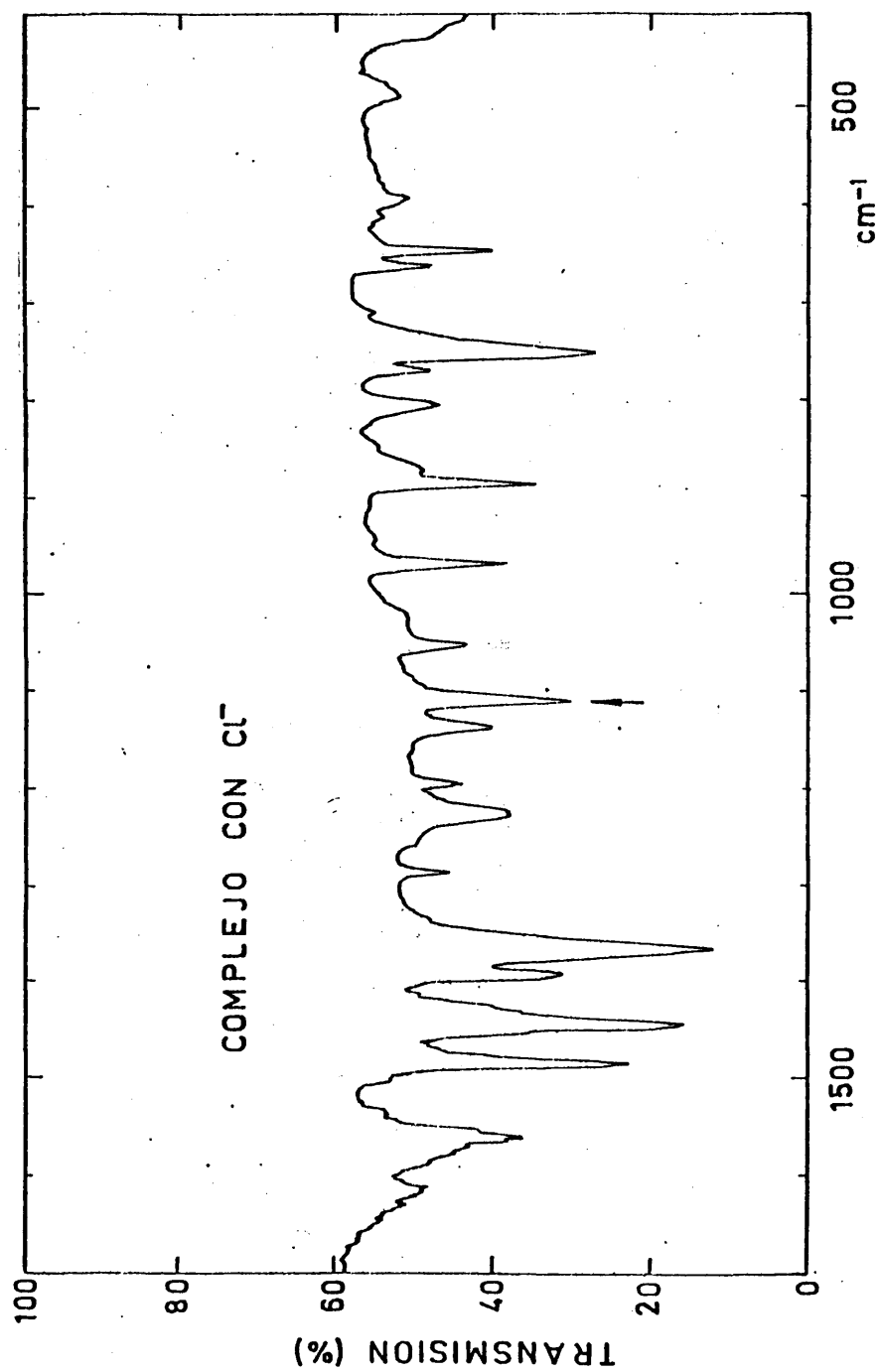
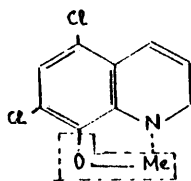


FIG. 47

complejo.

Por otra parte, en el complejo aparece una intensa banda de absorción a 1110 cm^{-1} que no aparece en el espectro del reactivo puro. Esta banda es característica de todos los complejos "quelatos" de la oxina con los metales (107) y es atribuible a la vibración de los enlaces del tipo:



- Espectro visible-ultravioleta

Se preparó una disolución pesando 26.01 mg de dicloroxinato puro y se disolvió con cloroformo hasta un volumen total de 100 ml. A partir de esta disolución se realizaron las diluciones correspondientes, con el fin de obtener una concentración adecuada del complejo para medir por espectrofotometría. Los espectros se obtuvieron utilizando Cl_3CH como blanco.

El espectro visible del complejo disuelto en cloroformo (Fig. 48-I) muestra su máxima absorbancia a 390 nm en tanto que el reactivo 5,7 dicloroxina disuelto en cloroformo no absorbe en la región visible, presentando dos máximos de absorción en el UV a 320 y 335 nm (Fig. 48-II).

Se calculó el coeficiente de extinción molar ϵ del complejo obtenido por precipitación disuelto en cloroformo, a la longitud de onda de su máximo, para varias diluciones de las soluciones originales. El valor obtenido es $\epsilon = 3.95 \times 10^3\text{ l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ algo inferior al ϵ aparente observado para el complejo extraído. Finalmente, se comprobó el escaso interés que ofrece la región ultravioleta, desde el punto de vista de la determinación analítica de Sn con la dicloroxina, ya que, al igual que en

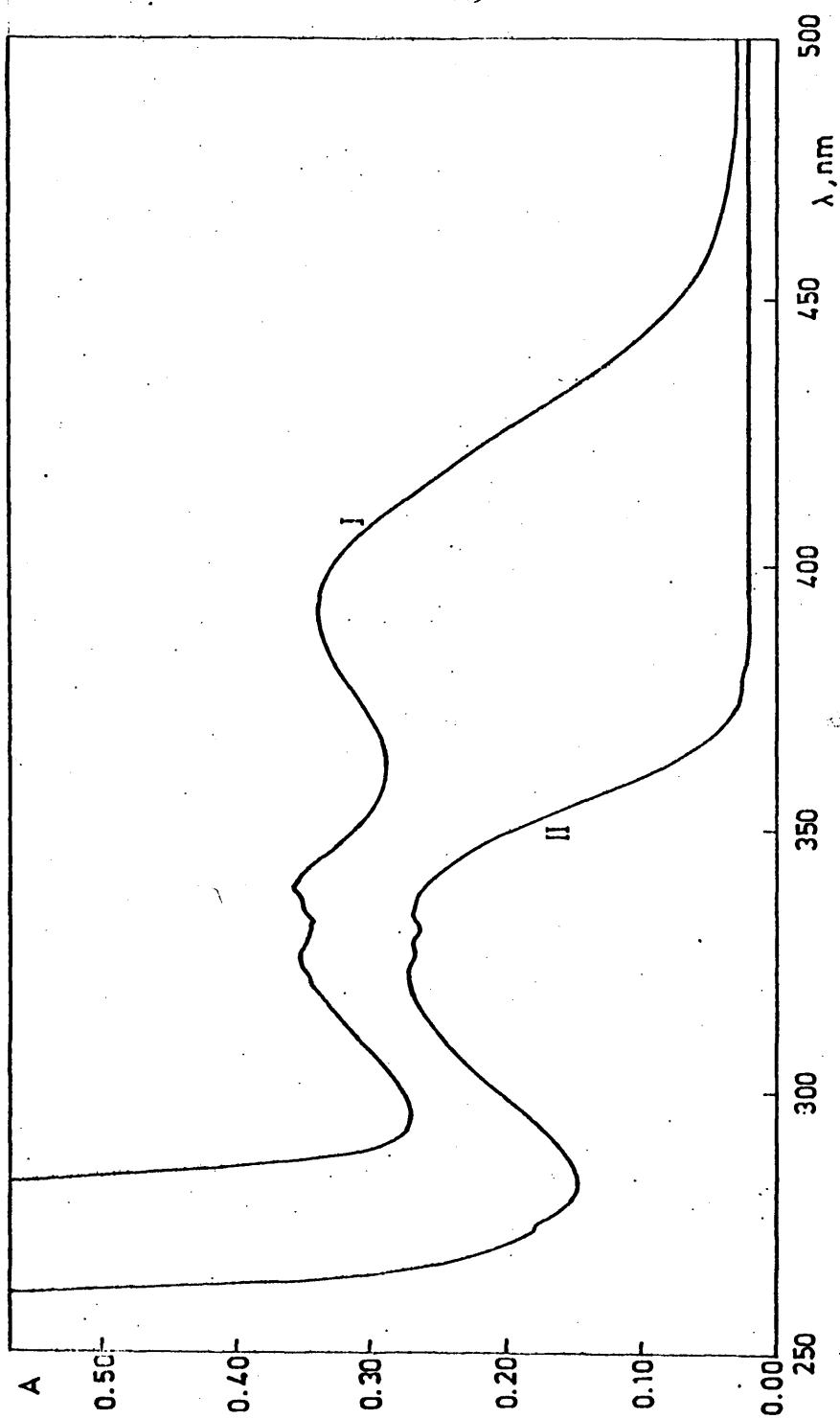


FIG. 48

el caso de la oxina, las bandas de absorción en esta región son debidas a transiciones electrónicas en el núcleo del reactivo, el cual permanece inalterado en el complejo, siendo los espectros de los dos muy similares en dicha región.

- Estudio mediante RMN del complejo.

El espectro RMN de ^1H a 90 MHz del reactivo se encuentra en la Fig. 49-a. En el apartado B-III (pag 150) se ha discutido detalladamente.

La Fig. 49-b muestra el espectro RMN a 25°C del complejo formado por 5,7 dicloroxina con Sn(IV) en presencia de Cl^- . Se observa la superposición de dos espectros, uno más intenso con líneas muy ensanchadas y otro menos intenso, con líneas finas. Si se añade 5,7 dicloroxina sólida a la muestra (Fig. 49-d), crecen de intensidad las líneas del espectro menos intenso, lo que confirma, en principio, que esas líneas proceden de 5,7 dicloroxina libre. Estas líneas, no cambiaron apreciablemente de frecuencia ($\approx 2\text{H}_z$) ni de anchura al adicionar 5,7 dicloroxina, ni tampoco al variar la temperatura en el intervalo -40°C a $+40^\circ\text{C}$, lo que parece indicar que no existe intercambio intermolecular entre las especies dicloroxina libre y dicloroxina ligada al complejo, o si existe, ese intercambio, es muy lento.

Centremonos ahora en el espectro del complejo a -40°C (Fig. 49-c) que posee líneas finas. Si se compara con el espectro de la 5,7 dicloroxina libre, se observan corrimientos de todas las líneas hacia frecuencias mayores, siendo responsables de ello los átomos de Cl que coordinan con el Sn. El protón H4, en "para" al N es el más afectado seguido del H3 en "meta" al N y del H 6 en "meta" al O (ver Tabla LIV); esto indica que ha habido unión al átomo de Sn a través del N y del O, de forma

análoga a como ocurría con la oxina, tratada anteriormente. De nuevo, el protón H 2 tiene un comportamiento especial puesto que experimenta un aumento de frecuencia pequeño ($\simeq 2 \text{ H}_z$), menor que lo esperado, teniendo en cuenta su posición en "orto" respecto al N.

El protón H 6 presenta 2 líneas satélites, que tienen la intensidad adecuada para ser satélites de Sn^{119} y con una separación de 9 H_z que correspondería a una constante de acoplamiento Sn -protón del valor esperado, para ser una a través de 5 enlaces (108). Es completamente seguro que no son bandas debidas a la rotación de la muestra, porque estas tienen una intensidad mucho menor ($< 1\%$) y además son fácilmente identificables. La línea de resonancia del proton H 6 aparece acompañada de estos 2 satélites siempre y a cualquier temperatura. En cambio, en el protón H 6 del espectro asignado a 5,7 dicloroxina libre, no aparecen nunca, lo que confirma que efectivamente está libre y no ligada al átomo de Sn. También deberían observarse satélites debido a los acoplamientos Sn -H2, Sn -H3 y Sn -H4; como H2, H3 y H4 son cuartetos con intensidad 4 veces menor que la intensidad de H 6, el ruido impide su observación en los espectros de las Fig. 49 b y d pero en cambio se observan perfectamente los acoplamientos Sn -H2 y Sn -H4 en el espectro a baja temperatura (Fig. 49 e y f) en que el ruido es mucho menor. El acoplamiento Sn -H3, da líneas ocultas bajo el protón, H3. El que se muestren los acoplamientos Sn -protón confirma plenamente que se han formado los enlaces Sn -5,7 dicloroxina y en definitiva, que existe complejo.

Las anchuras de las líneas cambian drásticamente al ir aumentando la temperatura. Así, líneas que son finas a -40°C , aparecen ensanchadas a 25° (Fig. 49 b) y a 30°C (Fig. 49 d), para luego volver a estrecharse progresivamente a partir de 40°C

(Fig. 49-e). Estamos pues en un caso típico de intercambio intramolecular, con velocidades que varían sucesivamente de rápida a intermedia y lenta, a medida que disminuye la temperatura. El intercambio no afecta por igual a todos los protones, así el H6 es el menos afectado en anchura, mientras que el H2 es el más afectado de todos (ni siquiera a $\pm 40^\circ\text{C}$ está resuelto); H3 y H4 tienen anchuras intermedias entre las de H6 y H2.

Existen dos hechos que soportan la hipótesis de que el intercambio sea intramolecular entre distintos isómeros geométricos. Uno, el que la adición de 5,7 dicloroxina libre no provoque cambios en el espectro del complejo. Otro el que la constante de acoplamiento Sn-H6, se mantenga en todo el rango de temperatura, lo cual es un indicio claro de que no hay separación entre la molécula de 5,7 dicloroxina y el átomo de Sn, sino solo redistribución en la posición de los ligandos en la esfera de coordinación del Sn(109). Las otras constantes de acoplamiento observables en el espectro (Fig. 49-f) $J(\text{Sn-H2})$ y $J(\text{Sn-H4})$ también se mantienen en todo el rango de temperatura, hasta que debido al ensanchamiento de líneas, dejan de observarse, pero por problema de relación señal/ruido insuficiente. Un tercer hecho, que complementa los dos anteriores, es que si son Cl los átomos que coordinan con el Sn, se facilita el intercambio intramolecular de ligandos (122, 123).

Hay 5 isómeros geométricos que pueden intervenir en el intercambio (124). En el espectro a -40°C , con escala vertical ampliada (Fig. 49-f), se observan, por un lado las líneas del isómero más concentrado (isómero 1) y de sus satélites de Sn; por otro las líneas correspondientes a un segundo isómero cuya anchura no varía con la temperatura, y finalmente líneas correspondientes a un tercer isómero, presente en baja concentración; los protones H2, H4 y H3, aunque solapan parcialmente con

TABLA LIV

Desplazamientos químicos (δ) de ^1H , del reactivo 5,7 dicloro, 8 hidroxiquinoleína y de sus complejos con Sn(IV), en presencia de ión cloruro.

Protón	Reactivo a 40°C		Complejo a -40°C		Complejo a 40°C	
	Líneas *	δ	Líneas	$\Delta\delta^{**}$	Líneas	$\Delta\delta$
H_2	804.9	802.1	806.1	+1.4	~805 (ancha)	+ 3
	803.4		---			
	800.8		---			
	799.3		800.8			
H_4	773.5	768.5	~806	+ 33	809.0	+36
	772.0		---		807.5	
	765.0		797.3		801	
	763.5		796.1		799	
H_3	696.9	690.6	723.9	+ 26	724.5	+28
	692.8		718.6		719.2	
	688.4		715.1		716.3	
	684.3		710.1		711.0	
H_6	683.1	683.1	728.0	+ 45	703.4	+20

* frecuencias de líneas en Hz, y referidas al disolvente, d-acetona=184.6 Hz (2.05 ppm).

** $\Delta\delta$ (variación del desplazamiento químico)= $\delta_{\text{complejo}} - \delta_{\text{reactivo}}$

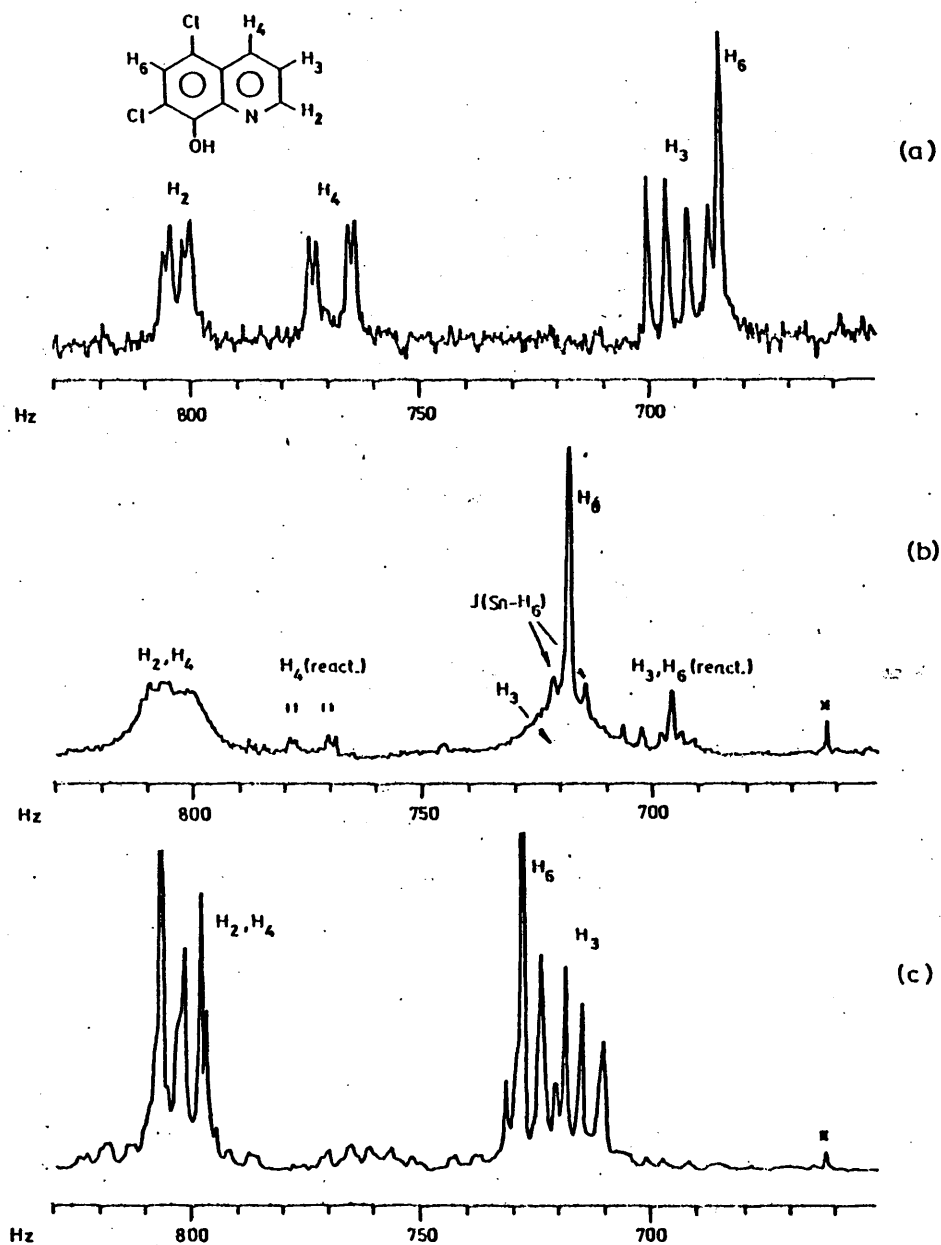


FIG. 49. Espectros RMN de ^1H (90 MHz) en acetona- d_6
 (a) 5,7-dicloro-8-hidroxiquinoleína libre a 40°C
 (b) complejo con Sn (IV) y con cloruro a 25°C
 (c) (b) a -40°C

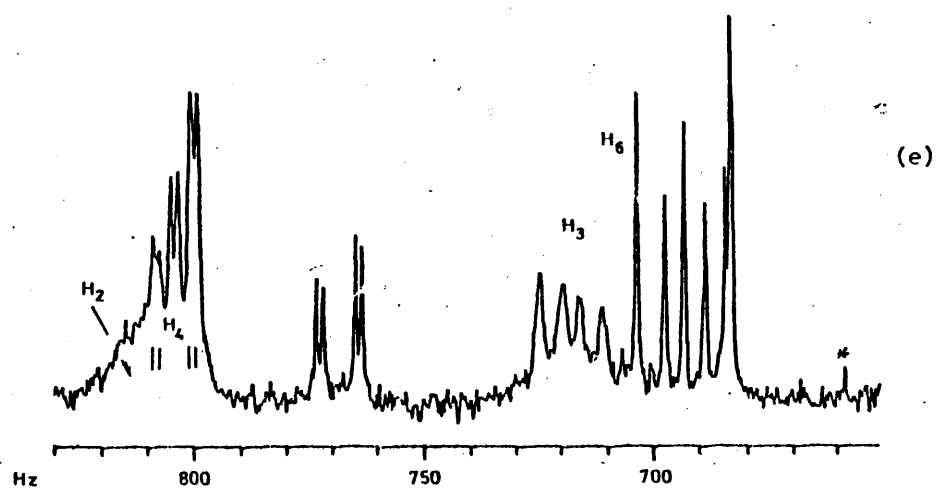
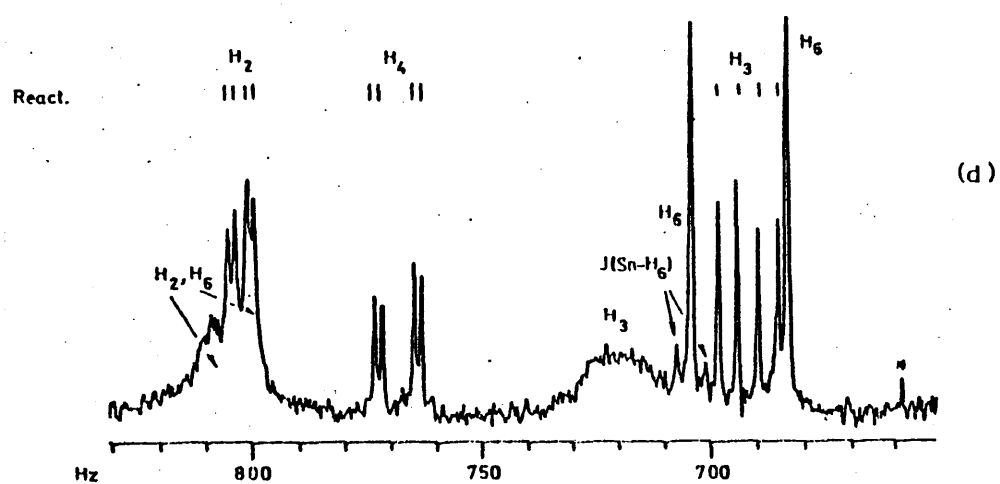


FIG. 49 (CONT.), Espectros RMN de ^1H (90 MHz) en S_2C + Acetona- d_6 (1:1)

(d) (b) a 30°C y con adición de 5,7-dicloroxina sólida

(e) (d) a 40°C

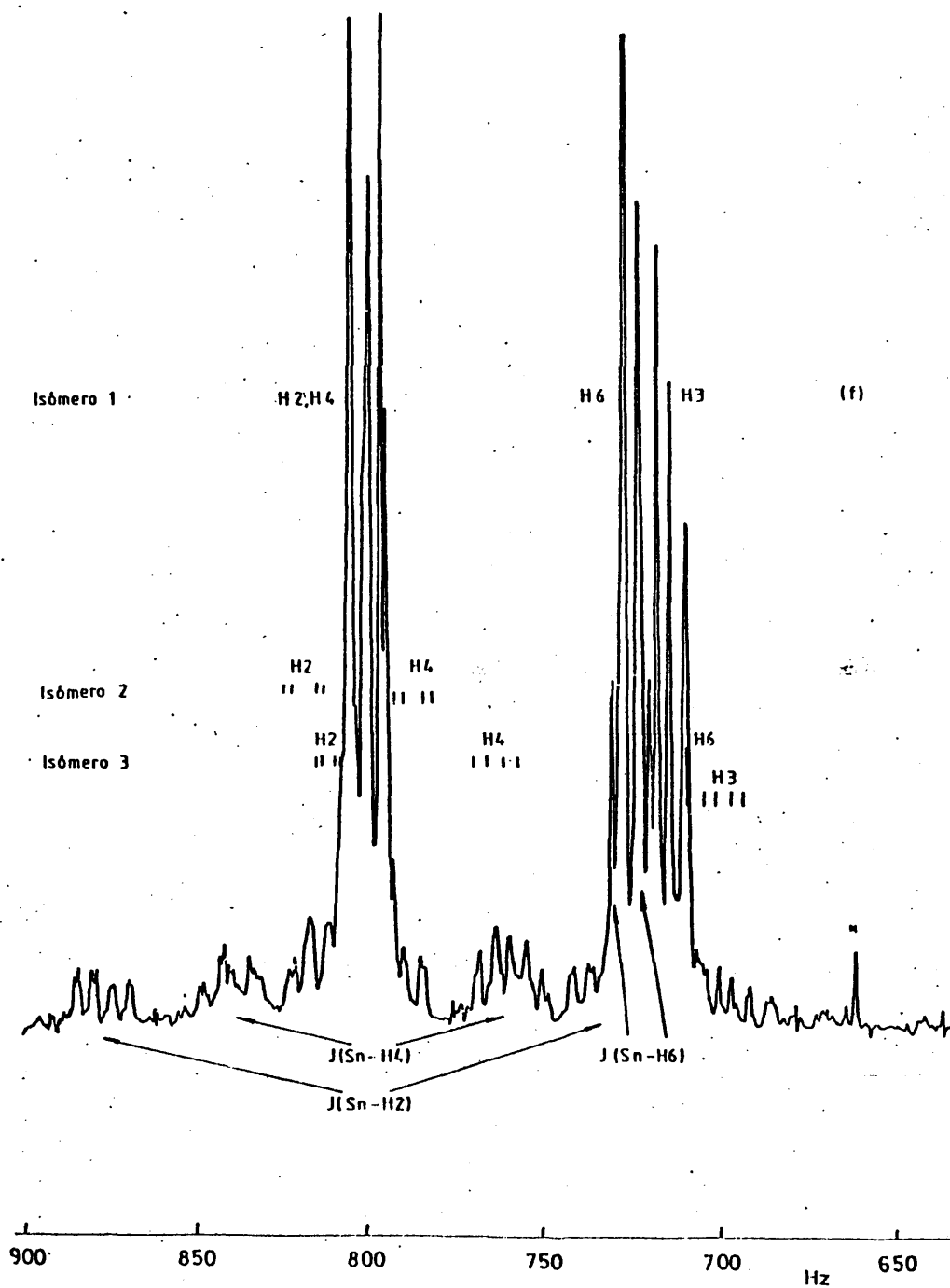


FIG. 49 (CONT.), Espectro de RMN de ^1H (90 MPz) en acetona- d_6

(f) (c) con escala expandida

otras líneas, son perfectamente identificables, ya que además empiezan a ensancharse a medida que se aumenta la temperatura, lo que confirma que interviene en el intercambio. Los otros isómeros geométricos no son observables, probablemente debido a su baja concentración y a que solapan con las líneas de los otros dos isómeros más concentrados. No se ha intentado analizar más detalles de este intercambio, debido a su complejidad por un lado (5 isómeros con distintas poblaciones, en equilibrio entre sí) y por otro a la insuficiente relación señal-ruido obtenible.

Para resumir y centrandonos en el aspecto analítico, los espectros RMN de protón, confirman que el ligando 5,7 dicloroxina se ha unido al Sn(IV) a través del oxígeno y del nitrógeno, formando un compuesto nuevo, distinto del reactivo original que no se intercambia con la oxina libre y que muestra un interesante intercambio intramolecular en el intervalo de temperatura -40°C a $+40^{\circ}\text{C}$.

- Análisis elemental.

Realizado el análisis elemental en el precipitado obtenido, cuya pureza se ha establecido mediante la cromatografía en capa fina y mediante R.M.N., se obtienen los siguientes resultados que se dan en la Tabla LIII, junto con los teóricos calculados su poniendo la fórmula $\text{Sn Cl}_2(\text{Cl}_2\text{Ox})_2$.

TABLA LV

	% Teórico	% Experimental
C	35.1	35.6
H	1.29	1.52
N	4.54	4.80
Cl	34.6	34.4
Sn	19.3	19.8

Como prueba adicional, se efectúa una precipitación en las mismas condiciones seguidas anteriormente pero no se añade ión Cl^- . De esta forma no se obtiene precipitado.

2.4. Características analíticas de la reacción coloreada.

4.1 Curva de calibrado: Cumplimiento de la ley de Beer.

Sensibilidad y precisión.-

Una vez establecidas las condiciones experimentales óptimas para la formación del complejo ternario se procedió a determinar las características analíticas de dicha reacción.

Con el fin de comprobar el cumplimiento de la ley de Lambert-Beer por el sistema $\text{Sn(IV)-Cl-Cl}_2\text{OxH}$, se preparó una serie de muestras en las que se fué variando la concentración presente de estaño entre los límites $0.842 \times 10^{-5} \text{ M}$ y $12.63 \times 10^{-5} \text{ M}$, utilizando en todas ellas una cantidad fija y en gran exceso del reactivo dicloroxina.

El trabajo se verificó en medio sulfúrico de concentración 2M en el ácido, realizándose las medidas a la longitud de onda de 403 nm frente a un blanco espectrofotométrico que contuviese una concentración de reactivos igual a la presente en las muestras.

Los resultados obtenidos demuestran que la ley de Beer se cumple en todo el intervalo estudiado que va desde 1 a 15 ppm de Sn (Fig. 50).

A partir de los valores de la absorbancia encontrados, se calculó el coeficiente de extinción molar que resultó ser $4.7 \times 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

La reproducibilidad de la determinación se estableció, en las condiciones óptimas, llevando a cabo 11 determinaciones de 100 μg totales de Sn(IV) (10 ppm) en una solución recientemente preparada. La precisión, expresada en términos de la desviación típica, fué de $\pm 1.4\%$.

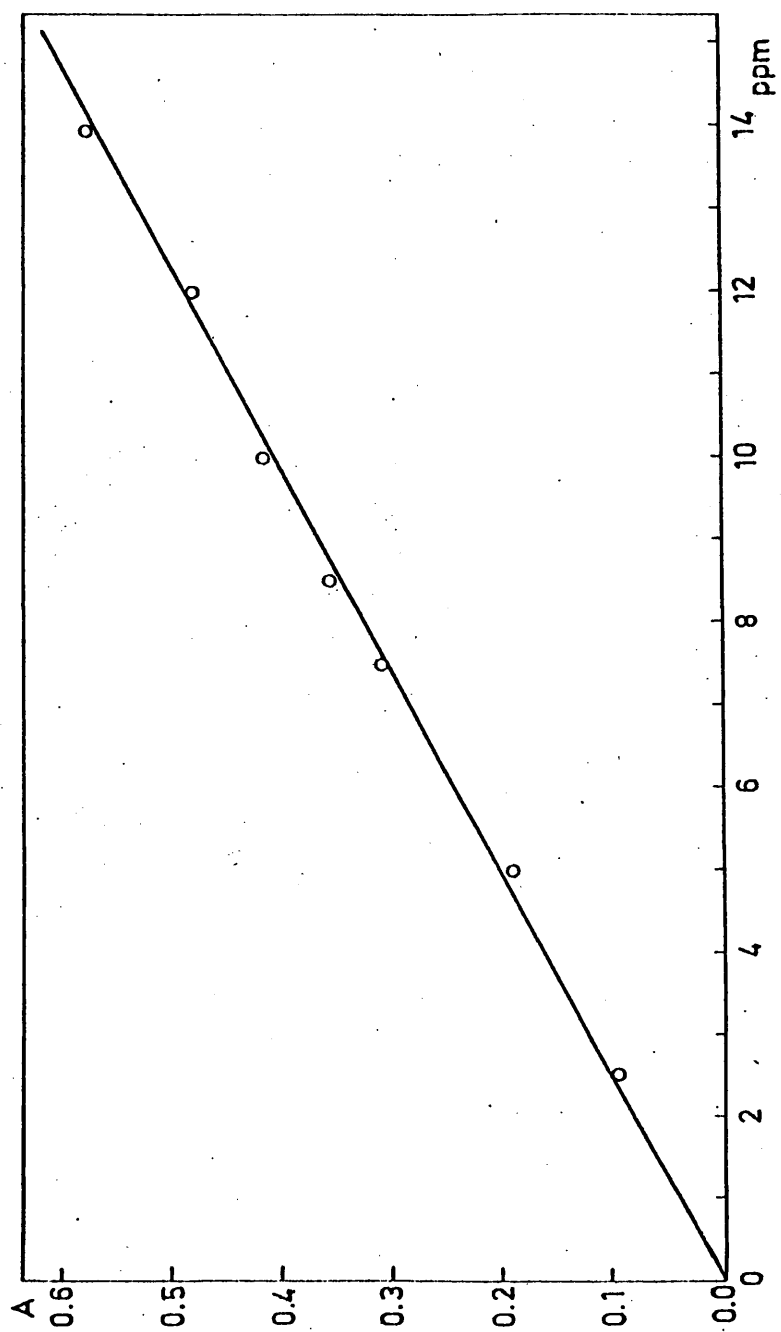


FIG. 50

4.2 Estudio de las interferencias.-

Puesto que la finalidad práctica inicial de este trabajo era la de buscar un método espectrofotométrico (basado en la extracción con derivados de la oxina) que permitiera el análisis de trazas de estaño en plomo puro y sus aleaciones, para el estudio de las interferencias se eligieron básicamente aquellos elementos que tanto en aleaciones de base plomo, como en plomos comerciales suelen acompañar al Sn en tales muestras.

El efecto de la presencia de estos elementos en la determinación espectrofotométrica de Sn(IV) con dicloroxina, se controló mediante la comparación de la absorbancia de referencia (correspondiente a una cantidad extraída de Sn(IV) de la disolución patrón) y la absorbancia de la misma cantidad de Sn(IV) en presencia del elemento interferente. Los elementos interferentes elegidos fueron, entre los cationes: Al(III), Pb(II), Bi(III), Ag(I), Mn(II), Zn(II), Ni(II), Mg(II), Co(II), Si(IV), Ti(IV), Sb(V), Sb(III), Fe(III), Cu(II) y entre los aniones: NO_3^- , $\text{C}_4\text{O}_6^{2-}$, SO_4^{2-} , Cl^- , EDTA, F^- .

Los resultados obtenidos se discuten brevemente a continuación para cada caso.

Aluminio.- Se preparan soluciones de Al(III) a partir de $(\text{NO}_3)_3\text{Al}$ y se estudia la determinación de Sn en presencia de aluminio para relaciones en peso de Sn: Al 1:10, 1:100, 1:1000.

Hasta un contenido de aluminio 100 veces superior al del estaño la absorbancia obtenida es idéntica a la de referencia. Para concentraciones superiores se produce un aumento de la absorbancia.

Cobre.- Se parte de una solución de Cu^{2+} , preparada a partir de SO_4Cu , y se estudia la determinación de Sn en

presencia de la misma cantidad en peso de cobre, es decir que esten en la relación 1:1 obteniéndose ya en esta proporción una gran interferencia por colorearse fuertemente de amarillo la fase orgánica.

Plomo.- Se preparan las soluciones de Pb(II) a partir de $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$. Las medidas absorciométricas realizadas indican que este elemento no produce interferencias para exceso hasta de 1000 veces la concentración de Sn. Dado que la determinación se realiza en medio sulfúrico, se produce un precipitado blanco de SO_4Pb que conviene separarlo mediante centrifugación o filtración.

Antimonio.- Las disoluciones de trabajo se prepararon a partir de Sb_2O_3 la de Sb(III) y a partir de Cl_5Sb la de Sb(V). Ambos iones Sb(III) y Sb(V) presentan distinto comportamiento ya que mientras el antimonio en estado de valencia III interfiere produciendo una coloración amarilla intensa y por tanto en gran aumento de la absorbancia correspondiente desde la proporción 1:1 respecto al Sn(IV), el Sb(V) no interfiere hasta la proporción 1:50 máximo ensayado.

Así, puesto que el ión antimonio en su estado de valencia + 5 no interfiere por lo menos hasta contenidos superiores en 50 veces al contenido del Sn, la eliminación de la fuerte interferencia producida por el Sb(III) podría realizarse utilizando un oxidante adecuado (p.e. NO_2Na).

Hierro.- Se parte de una solución de Fe(III) preparada a partir de Cl_3Fe . Este elemento se extrae a la capa orgánica ya desde la relación 1:1 respecto al Sn(IV)

por lo que es obvio que produce una seria interferencia.

Bismuto.- Se parte de soluciones preparadas a partir de la sal $\text{Bi}(\text{NO}_3)(\text{OH})_2$. La determinación de $\text{Sn}(\text{IV})$ en presencia de $\text{Bi}(\text{III})$ proporciona absorbancia sensiblemente constante hasta una concentración de $\text{Bi}(\text{III})$ 100 veces la del estaño, por lo que puede considerarse que este elemento no interfiere.

Plata.- Se utilizó una disolución conteniendo 2000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ de Ag^+ preparada a partir de NO_3Ag .

La presencia de pequeñas cantidades de Ag^+ no tienen influencia sobre la determinación de $\text{Sn}(\text{IV})$, no observándose interferencia hasta la proporción - máxima ensayada que fué 1:5.

Cobalto.- Se prepara la solución de cobalto a partir de $(\text{NO}_3)_2\text{Co}$. Las medidas de absorción de las muestras conteniendo cobalto son idénticas a las de las de - las muestras que contienen solo $\text{Sn}(\text{IV})$. Este elemento no interfiere hasta la proporción 1:5 máxima ensayada.

Manganeso.- Se prepara una solución de $\text{Mn}(\text{II})$ a partir de sulfato de manganeso. Los estudios realizados muestran que el manganeso no interfiere en la determinación de $\text{Sn}(\text{IV})$ con dicloroxina incluso para un exceso de 50 veces la cantidad de estaño (máximo exceso ensayado).

Niquel.- Se parte de una solución de $\text{Ni}(\text{II})$ de 2000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ preparada a partir de nitrato de níquel. Las medidas absorciométricas correspondientes a la determinación de la misma concentración de $\text{Sn}(\text{IV})$ en presencia de

cantidades crecientes de níquel fueron constantes. El Ni(II) no interfiere en la determinación espectrofotométrica de Sn(IV) al menos hasta una relación en peso Sn:Ni de 1:5 (máximo exceso ensayado)

Cinc.- Se parte de una solución de cinc preparada a partir de SO_4Zn . De los estudios realizados se deduce que la presencia de Zn no interfiere al menos hasta la relación en peso Sn:Zn 1:5 (máximo exceso ensayado).

Magnesio.- Se estudia la determinación de Sn(IV) en presencia de magnesio, obteniéndose que este no interfiere hasta la relación 1:15, máxima ensayada.

Silicio.- De los estudios realizados se deduce que la presencia de Si(IV) no interfiere en la determinación de Sn(IV) si está presente en pequeñas cantidades. Así la máxima cantidad de Si tolerable en la determinación del Sn corresponde a la relación Sn:Si 1:05

Titanio.- La presencia de Ti no interfiere en la determinación de Sn(IV) cuando está presente en relaciones menores de 1:5

Con respecto al estudio de los aniones más comunes utilizados como "complejantes auxiliares" y/o enmascarantes del Sn(IV) cabe señalar que los Fluoruros y el EDTA producen una inhibición en la formación del complejo. La concentración en ácido tartárico puede llegar a ser 1M sin afectar a la determinación de 100 μg de Sn.

Otros aniones comunes tales como NO_3^- , $\text{SO}_4^{=}$, Cl^- y Ac^- no producen interferencias hasta la máxima cantidad ensayada.

La Tabla LVI resume los diversos elementos interferentes ensayados junto a las proporciones máximas tolerables en la determinación de 10 ppm. de Sn(IV) y ofrece una visión de conjunto de la selectividad del método espectrofotométrico que se propone.

4.3.- Eliminación de las interferencias.-

Como puede comprobarse en la Tabla LVI el procedimiento es muy selectivo, es decir son pocos relativamente los elementos que interfieren en la determinación espectrofotométrica de Sn(IV) con dicloroxina y Cl^- , lo que está de acuerdo con lo que se supuso dadas las características de la especie extraída. La formación de complejos binarios con Cl_2OxH en concentración 2M en SO_4H_2 está fuertemente impedida, tanto es así que el Sn(IV) no reacciona tampoco; sin embargo, la posibilidad de formar complejo mixto como el estudiado, no parece visible sino para el elemento que nos interesa, el Sn(IV).

Los elementos que producen interferencias de importancia son Fe(III), Cu(II) y Sb(III).

Puesto que tales elementos pueden encontrarse en las muestras de plomos o aleaciones de plomo a analizar, se procedió a poner a punto alguna técnica eficaz de eliminación de las citadas interferencias. Las técnicas ensayadas fueron: enmascaramiento, extracciones de lavado y oxidación.

Uso de enmascaramiento.-

Se inició investigando el uso de agentes enmascarantes para eliminar estas interferencias. Los enmascarantes ensayados fueron F^- , EDTA y ácido tartárico. Como se muestra en la Tabla LVI, cuando se añade F^- y EDTA a la fase acuosa se inhibe la extracción del Sn(IV) con el reactivo dicloroxina mientras que el áci-

TABLA LVI

$\mu\text{g Sn}$	Elemento añadido	Compuesto	Tolerancia(a) mg
50	Al	$(\text{NO}_3)_3\text{Al} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	5.0
100	Pb	$(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$	100
100	Bi	$(\text{NO}_3)(\text{OH})_2\text{Bi}$	50
100	Ag	NO_3Ag	0.5
100	Mn	SO_4Mn	1.5
100	Zn	SO_4Zn	0.5
100	Ni	$(\text{NO}_3)_2\text{Ni}$	0.5
100	Mg	$(\text{NO}_3)_2\text{Mg} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1.5
100	Co	$(\text{NO}_3)_2\text{Co}$	0.5
100	Si	SiO_2	0.05
100	Ti	SO_4TiO	0.25
100	Sb	Cl_5Sb	2.0
100	Sb	Sb_2O_3	Interfiere
100	Fe	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{NH}_4)_2$	Interfiere
100	Cu	$\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Interfiere
Aniones			Molaridad ^(a)
100	nitrato	$(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$	0.05
100	tartrato	$\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_6$	1.00
100	sulfato	SO_4H_2	2.00
100	cloruro	ClNH_4	1.00
100	EDTA	$\text{EDTA} \cdot \text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Interfiere
100	fluoruro	FNa	Interfiere

(a) Las tolerancias dadas corresponden a la máxima cantidad del elemento interferente investigado en cada caso.

do tartárico puede estar presente hasta una concentración 1M sin alterar la extracción de 100 μg de Sn. Por ello, solamente este último puede ser utilizado como agente enmascarante. En presencia de ácido tartárico 1M, el hierro (III) y el antimonio (III) pueden enmascararse cuando están presentes en pequeñas cantidades (no superiores a 200 μg), pero la acción enmascarante es insuficiente para la eliminación total de estas interferencias en proporciones o excesos útiles respecto al estaño.

Pre-extracción de lavado

En estudios preliminares se había comprobado que a concentraciones 2M en ácido sulfúrico no se observa extracción del complejo binario formado por el reactivo dicloroxina con Sn(IV) en ausencia de haluro.

Basándose en este hecho se ideó un método de lavado para la eliminación de interferencias. El método consiste en llevar a cabo una serie de extracciones previas con dicloroxina en medio sulfúrico 2M y en ausencia de halogenuros, hasta desaparición del color amarillo en la fase orgánica.

Una vez extraídas las posibles interferencias se añade una solución de halogenuro al medio y se extrae el estaño con cloroformo.

Mediante una sola extracción de lavado es posible eliminar la interferencia de 100 μg de Fe y 100 μg de Cu sobre la determinación de 100 μg de Sn(IV). Mayores cantidades pueden eliminarse reiterando el método de lavado antes de la adición del halogenuro.

Oxidación.— La interferencia debida al antimonio (III) no puede eliminarse de esta manera ya que el Sb(III) muestra un com-

portamiento similar al Sn(IV), extrayéndose solamente en presencia de halogenuro.

No obstante, el hecho de que el Sb(V) no interfiere hasta la proporción 1:50 respecto al estaño nos llevó a considerar la posibilidad de eliminar la acción interferente del Sb(III) mediante su oxidación a Sb(V).

Se utiliza el NO_2Na como agente oxidante, con capacidad para oxidar Sb(III) a Sb(V). Para eliminar los óxidos de nitrógeno que se forman (así como el exceso de nitrito) que destruyen el reactivo, se emplea urea.

El procedimiento seguido es el siguiente: Se añade 0.5 g de NO_2Na a la solución ácida de la muestra que contiene Sb(III) y Sn(IV). Se lleva a ebullición y se mantiene esta durante 10-15 minutos, después se añade 0.2 g de urea. Se deja enfriar la solución y se determina el estaño siguiendo el procedimiento general establecido. Los resultados se dan en la Tabla LVII y muestran que pueden tolerarse cantidades de antimonio hasta 20 veces superiores a la cantidad de estaño.

TABLA LVII

μg Sb añadido	relación Sb:Sn	Absorbancia	μg Sn encontrados
0	0	0.412	100.0
100	1:1	0.412	100.0
200	2:1	0.415	100.7
500	5:1	0.425	103.1
1000	10:1	0.420	101.9
2000	20:1	0.430	104.3
5000	50:1	0.455	110.4
10000	100:1	0.600	145.6

En conclusión, queda así establecido un nuevo método extractivo-espectrofotométrico para la determinación de Sn, extraordinariamente selectivo y por ello especialmente aplicable a la determinación de trazas de este metal en plomos.

Fig. 1

IV.3.- ESTUDIO DEL COMPLEJO $\text{Sn(IV)-I} - \text{Cl}_2\text{OxH}$

IV.-3. ESTUDIO DEL COMPLEJO $\text{Sn(IV)-I-Cl}_2\text{OxH}$

Introducción.-

Como comentamos con anterioridad, otro de los sistemas ternarios del tipo $\text{Sn-Cl}_2\text{Ox-Hal}^-$ digno de estudio detallado desde el punto de vista analítico es el complejo $\text{Sn-Cl}_2\text{Ox-I}^-$ por cuanto muestra un coeficiente de ext. molar aparente notablemente superior al del complejo $\text{Sn-Cl}_2\text{Ox-Cl}^-$ (probablemente debido al mayor tamaño y deformabilidad electrónica del voluminoso anión I^- que, por consiguiente, constituye una base bastante mas "blanda" que el anión Cl^-).

En las experiencias preliminares sobre la formación de estos complejos ternarios (Secc. IV. 1), se comprobó la extracción de los mismos desde un medio de SO_4H_2 . Sin embargo, la mayor solubilidad general de las sales derivadas del ácido ClO_4H y la aplicación práctica que se pretende para los métodos en estudio (análisis de trazas en Sn en materiales a base de Pb) aconseja el empleo del ácido perclórico en lugar del ácido sulfúrico para fijar el medio ácido de extracción. En principio, la mayor sensibilidad intrínseca del sistema $\text{Sn-Cl}_2\text{Ox-I}^-$, acompañada por el empleo de ClO_4H que evite la formación de precipitados (con fuerte poder de adsorción sobre las trazas metálicas) puede conducir a la puesta a punto de un método extractivo-expectrofotométrico capaz de determinar contenidos de Sn en diferentes materiales (p.e. en plomos) sensiblemente mas bajos que los determinables por el procedimiento con Cl^- descrito anteriormente.

En esta idea se inició este estudio ensayando el efecto que la concentración de ácido perclórico ejerce en la extracción del complejo $\text{Sn-Cl}_2\text{Ox-I}^-$, para continuar con el establecimiento

de las condiciones experimentales óptimas para la extracción del referido complejo.

3.1.- Establecimiento de las condiciones experimentales óptimas.-

Puesto que las características espectrales de este complejo han sido señalados en el apartado correspondiente (IV-I), - donde se consigna que dicho complejo presenta su máxima absorción a 401 nm, se seleccionó dicha λ como λ de trabajo.

Así mismo se estudió (IV-I) la influencia de la concentración en I^- , encontrándose que la extracción es máxima en todo el rango de concentraciones $5 \cdot 10^{-3}$ a 1M ensayado. En experiencias posteriores se utilizó un valor intermedio de $5 \cdot 10^{-2}$ M. como concentración final en I^- antes de la extracción.

3.1.1.- Extracción desde ClO_4H y efecto del pH

Se realizó una serie de experimentos de extracción en las condiciones arriba, indicadas y siguiendo el procedimiento general. La concentración de Sn se mantuvo constante e igual a 100 μg , pero añadiendo cantidades crecientes de ácido perclórico concentrado para ajustar la acidez al valor deseado.

Los datos se encuentran en la Tabla LVIII y representados gráficamente en el primer tramo (A) de la curva de la Fig. 51. En dicha figura podemos observar que se alcanza un máximo de extracción en un intervalo de molaridades comprendido entre 0.5 y 1.2 M en ClO_4H . (Puesto que cuanto más ácido sea el medio, más selectivo será el método, se eligió la acidez 1M en ClO_4H como la más conveniente para experiencias posteriores).

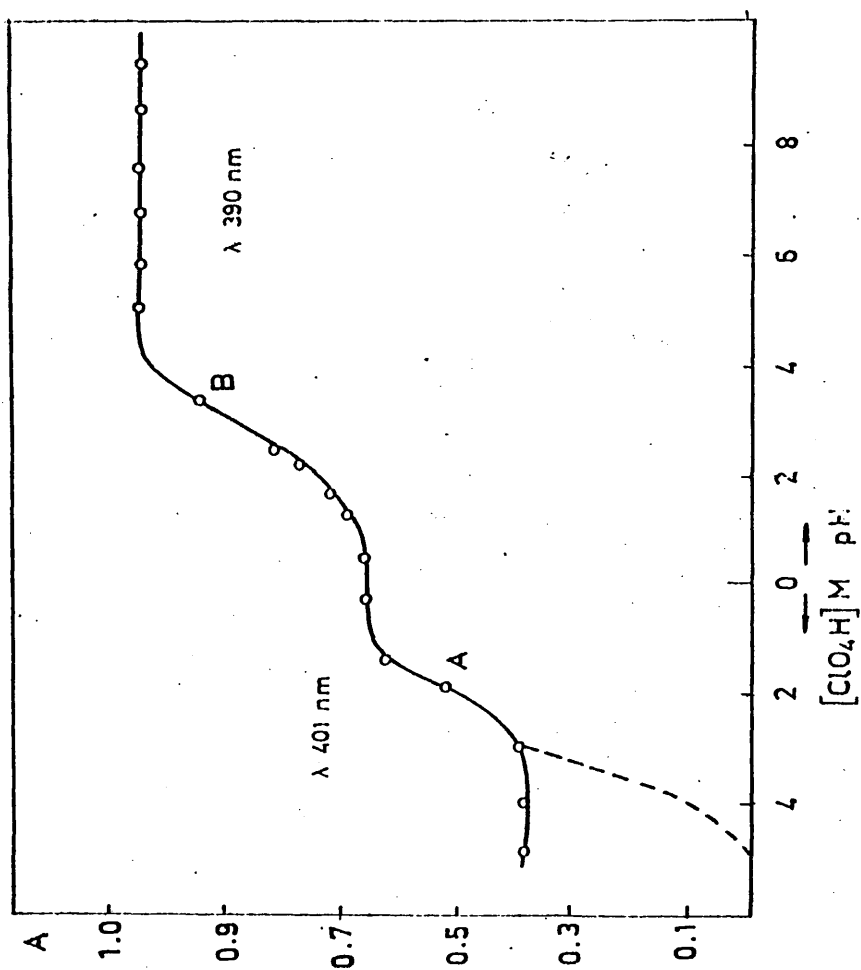


FIG. 5]

TABLA LVIII

$[ClO_4^-]$ M	Abs 401 nm
0.5	0.70
1.0	0.70
1.5	0.67
2.0	0.55
3.0	0.40
4.0	0.40
5.0	0.40

Es importante señalar el hecho de que aparezcan en el tramo A de la Fig. 51, comprendido entre 0 y 5M, dos mesetas: la línea continua entre 3-5M en ClO_4H correspondiente a los resultados experimentales obtenidos sin tener en cuenta la oxidación del yoduro a yodo (blanco espectrofotométrico: Cl_3CH). Esta absorbancia constante (tramo constante) observada en esta zona es debida a que, a esas acideces tan altas, el yoduro se oxida fácilmente a yodo, extrayéndose en la fase orgánica y coloreandola. En realidad, dicha extracción parece realizarse de forma análoga a la extracción en presencia de cloruros. Así, restando adecuadamente los "blancos" en I_2 extraído, se obtendría la línea discontinua de dicha Fig. 51. En la misma figura se han representado los resultados experimentales obtenidos al llevar a cabo la extracción de 100 μg de Sn(IV) en las mismas condiciones anteriores, pero ajustando, en cada caso, el pH del medio con amoníaco diluido antes de la extracción y midiendo los pH de la fase acuosa después de la extracción (pH de equilibrio). La absorbancia a la longitud de onda de 401 nm, medida para cada pH se en

cuentra en la Tabla LIX y representado gráficamente en el tramo B de la Fig. 51. En ella se observa claramente la aparición de una nueva especie a medida que aumenta el pH, hasta que a $\text{pH} > 4$ parece obtenerse la formación completa de la misma, cuyo coeficiente de extinción molar es superior al de la que se extrae desde ClO_4H 1M.

TABLA LIX

Influencia del pH en la extracción

pH	max	Abs (a λ max)
0.3	401	0.70
1.0	401	0.74
1.5	401	0.78
2.1	395	0.87
3.1	390	1.02
3.5	390	1.10
4.0	390	1.12
6.0	390	1.12
7.0	390	1.12

Comparando estos resultados con los obtenidos al estudiar la influencia del pH sobre la extracción del complejo obtenido en presencia de ion Cl^- que se encuentran representados en la Fig. 36 se observa que el complejo extraído en ese caso a $\text{pH} > 3$ es el mismo complejo que el obtenido ahora siendo el ión I^- el que se encuentra presente en el medio.

Ambos tienen el mismo coeficiente de extinción molar y la misma longitud de onda de máxima absorción. Esto es lógico ya

que a estos pH mas altos se forma el complejo binario Sn-dicloroxina, cuya composición se discutió anteriormente, en el que no interviene el ión halogenuro, siendo por tanto independiente de la naturaleza del mismo.

3.1.2.- Otras condiciones

a) Efecto del tiempo de agitación y estabilidad del extracto.

Se estudió la influencia del tiempo de agitación, extrayendo 100 μ g totales de Sn(IV) desde un medio de concentración 1M de ácido perclórico, en las condiciones del procedimiento general.

Los resultados obtenidos se dan en la Tabla LX. En ella se pone de manifiesto que a partir de 4 minutos de agitación de los embudos se obtiene una absorbancia constante.

TABLA LX

Influencia del tiempo de agitación

Tiempo	Abs (401 nm)
2 min.	0.680
4 min.	0.800
6 min.	0.800
8 min.	0.790
10 min.	0.800
15 min.	0.790
30 min.	0.800
1 hora	0.790
3 horas	0.790

Con el fin de determinar la estabilidad del extracto orgánico con el tiempo se hizo un estudio de la variación de la absorbancia con el tiempo transcurrido después de la extracción, obteniéndose los resultados que aparecen en la Tabla LXI.

TABLA LXI

Estudio de la estabilidad del complejo

tiempo	Abs 401 nm
10 min	0.80
15 min.	0.80
30 min	0.80
60 min	0.80
1.5h	0.78
2.5h	0.75
3.5h	0.76
4.5h	0.76
5.5h	0.76
24 h	0.77

Así pues el extracto orgánico es estable durante la 1ª hora, aunque posteriormente tiende a descomponerse lentamente.

Resumiendo los datos obtenidos en los anteriores ensayos se puede decir que las condiciones óptimas experimentales de la extracción del complejo en estudio' quedan fijadas como a continuación se indica:

Concentración en ácido perclórico de la fase acuosa 1M
Concentración molar de yoduro en la fase acuosa $5 \times 10^{-2} M$
Tiempo de agitación 4 minutos.

Tiempo de medida de la absorbancia del extracto orgánico: dentro de la primera hora tras la extracción.

3.2.- Estequiometria del complejo $\text{Sn(IV)-I-Cl}_2\text{OxH}$

a) Método de las relaciones molares

Se prepararon dos series de embudos con la característica común de asegurar en la disolución una cantidad de yoduro en exceso para poder estudiar como variable la relación de combinación $\text{Sn:Cl}_2\text{OxH}$.

En la primera serie se partió de una concentración de ligando $C_L = 4.52 \times 10^{-4} \text{ M}$, variando la concentración de metal de tal manera que la relación C_M/C_L variara de 0.1 a 0.9. Las absorbancias obtenidas se encuentran en la Tabla LXII y en la Fig. 52 se representa las absorbancias en función de la relación molar C_M/C_L , pudiendo observarse que el punto de intersección de las dos rectas extrapoladas aparece a C_M/C_L igual a 0.51, indicando por tanto que la relación M:L es de 1:2. Así mismo se observa que la disociación del complejo no es grande.

TABLA LXII

Método de las relaciones molares (C_M/C_L)

$C_L = \text{constante}$	C_M/C_L	Abs (401 nm)
$4.52 \times 10^{-4} \text{ M}$	0.1	0.125
	0.2	0.220
	0.3	0.280
	0.4	0.350
	0.5	0.380
	0.6	0.430
	0.7	0.430
	0.8	0.430
	0.9	0.430

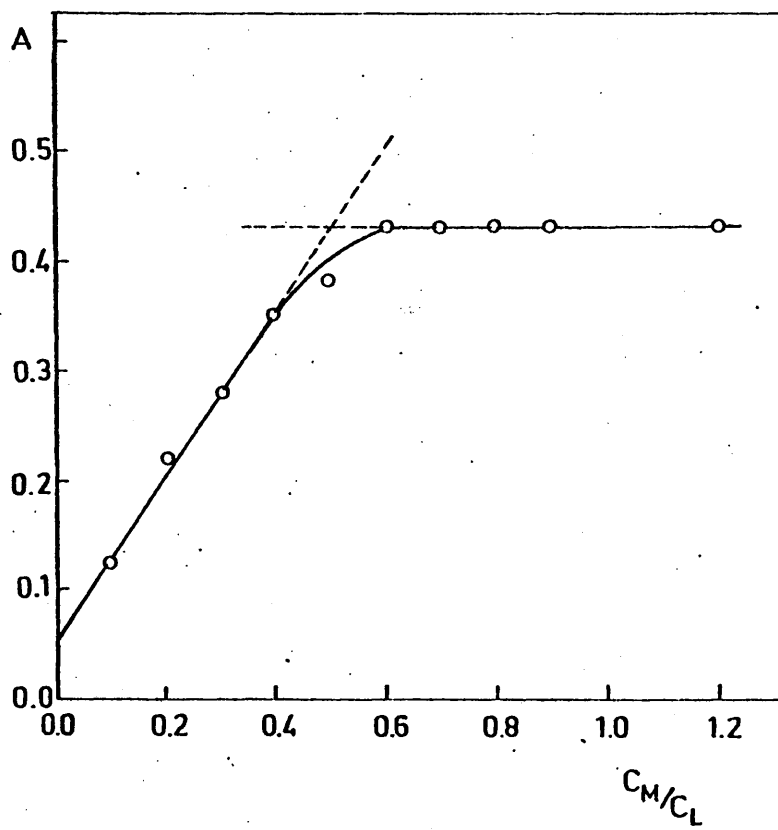


FIG. 52

La segunda serie de embudos se preparó manteniendo constante C_M e igual a $2.11 \times 10^{-4} M$ y variando la concentración del ligando de modo que la relación C_L/C_M varían de 1 a 5.

En la Tabla LXIII pueden encontrarse los valores obtenidos para esta segunda serie de medidas.

TABLA LXIII

Método de las relaciones molares (C_L/C_M)

$C_M = \text{constante}$	C_L/C_M	Abs (401 nm)
$2.11 \times 10^{-4} M$	1.0	0.160
	1.5	0.230
	2.0	0.300
	2.5	0.325
	3.0	0.345
	5.0	0.350
	7.0	0.360

En la Fig. 53 se ha representado los valores de absorbancia obtenidos frente a la relación C_L/C_M , observándose que el punto de corte de las rectas extrapoladas es 2:1. Este resultado concuerda con el obtenido anteriormente, por cuanto implica una relación M:L de 1:2 y muestra también una disociación moderada en el complejo.

b) Método de las variaciones continuas

Para aplicar este método se preparó una serie de muestras del complejo en las que se fué variando la fracción molar de $Sn(IV)$

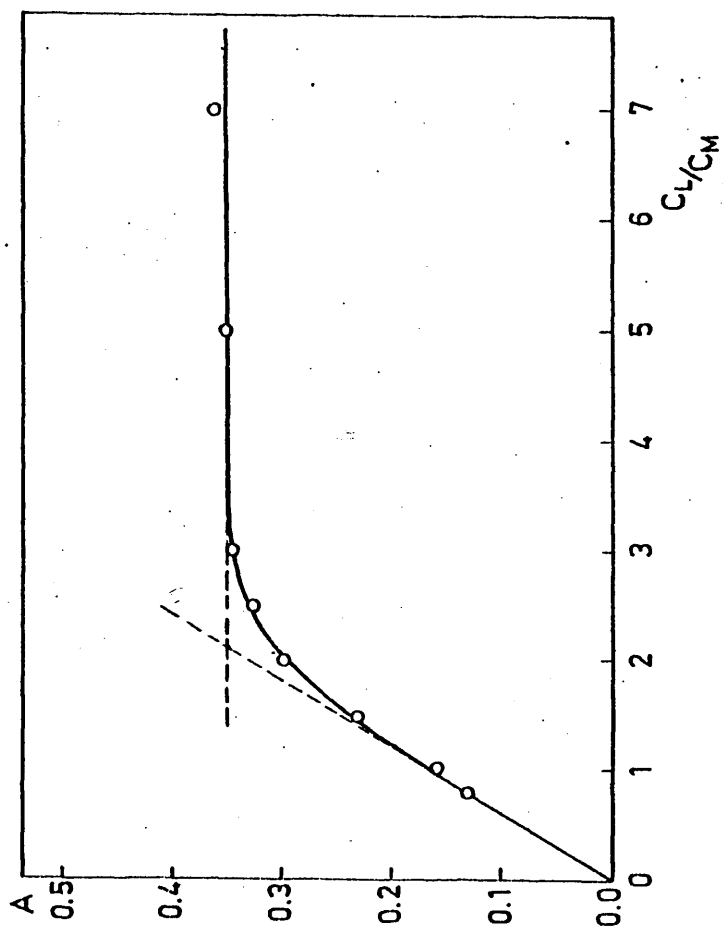


FIG. 53

$\left(\frac{C_M}{C_M + C_L}\right)$ de 0.1 en 0.1 unidades; en todo momento, la concentración molar total se mantuvo constante $C_M + C_L = \text{constante} = C_T$

Se midió la absorbancia de cada muestra a la longitud de onda donde se encuentra el máximo del complejo (401 nm), frente a blancos espectrofotométricos de cloroformo.

Los datos obtenidos se encuentran en la Tabla LXIV.

TABLA LXIV

Método de variaciones continuas

X_{Sn}	Abs(401 nm)
0.1	0.340
0.2	0.680
0.3	0.960
0.4	1.040
0.5	0.920
0.6	0.670
0.8	0.310
0.9	0.160

Al hacer la representación de la absorbancia frente a la fracción molar (Fig. 54) se observa un cambio brusco de la pendiente de la recta, produciéndose un punto de corte de las tangentes trazadas a ambos lados de la función para un valor de la fracción molar de 0.35.

Resumiendo, podemos decir que mediante este método se vuelve a confirmar la estequiometría ML_2 ya que el valor obteni-

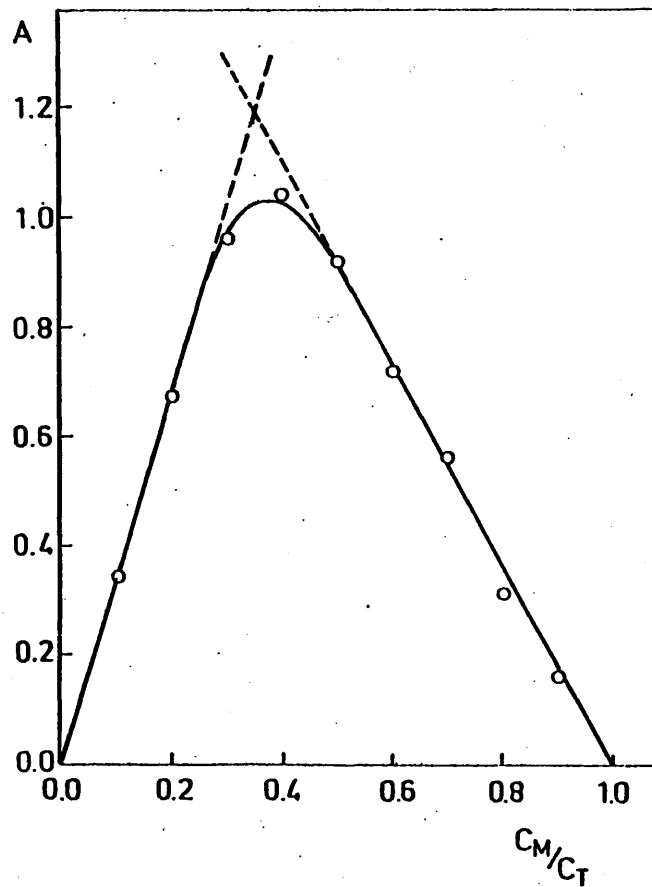


FIG. 54

do concuerda en el esperado para esta estequiometría.

Debido a la concordancia de datos entre uno y otro método, podemos considerar que en el complejo ternario en estudio la relación $\text{Sn(IV):Cl}_2\text{OxH}$ es 1:2. El ligando dicloroxina es un ligando bidentado que ocupará cuatro posiciones de coordinación, estando las otras dos disponibles para dos iones I^- .

Esta suposición concuerda con los resultados deducidos de los ensayos realizados por Eberle y Lerner (68) para establecer la composición del complejo formado por el Sn(IV) con la oxina, OxH , en presencia de cloruros, que establecieron que la relación estequiométrica $\text{Sn(IV):Cl}^-:\text{OxH}$ en el complejo era 1:2:2, de modo que la fórmula más probable sería $\text{Sn Cl}_2\text{Ox}_2$ y con los obtenidos por Hamaguchi y col. (106) quienes determinaron gravimétricamente el estaño con oxina, obteniendo también que el complejo de Sn(IV) con la oxina en presencia de cloruros es de fórmula SnCl_2Ox_2 .

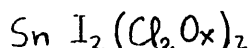
Los ensayos de extracción en presencia de otros aditivos aniónicos comprueba también dicha fórmula. En el trabajo publicado por Petrukhin y col (125) se establece que en presencia de $\text{Cl}_3\text{C-COOH}$ el complejo extraído es de fórmula $\text{Sn}(\text{Cl}_3\text{C-COO})_2\text{Ox}_2$.

Matuo y col. (71) en su trabajo sobre la extracción del metal con 5,7 dibromoxina, establecen para el complejo correspondiente, extraído con tetracloruro de carbono la fórmula $\text{SnCl}_2(\text{Br}_2\text{Ox})_2$.

Finalmente los estudios realizados en el presente trabajo, han demostrado que el complejo formado por el estaño con el reactivo 5,7 dicloroxina en presencia de Cl^- es de fórmula $\text{Sn Cl}_2(\text{Cl}_2\text{Ox})_2$.

En base a todo lo anterior proponemos como fórmula este-

quiométrica más probable para el complejo ternario que forma el Sn(IV) con 5,7 dicloroxina en presencia de yoduros la siguiente:



que correspondería a un complejo de ligandos mixtos del tipo de "coordinación insaturada" o esfera interior de coordinación mezclada.

Este complejo, por todo lo visto anteriormente resulta - ser de estabilidad más elevada que el que se forma en presencia del ión Cl^- .

3.3.- Características analíticas de la reacción coloreada

3.3.1.- Recta de calibrado. Cumplimiento de la ley de Beer.

Sensibilidad y precisión.

Para determinar el intervalo de concentraciones para el cual el complejo ternario $\text{Sn(IV)-I-Cl}_2\text{OxH}$, se ajusta a la ley de Beer y por lo tanto el rango de concentraciones para el cual el método es aplicable, se preparó una serie de embudos de separación con cantidades crecientes de Sn(IV), siguiendo el procedimiento general que se detalla a continuación: se mezclan en los embudos de separación X ml de la solución de reserva de Sn(IV) conteniendo entre 25 y 200 μg de Sn(IV) con y ml de ácido perclórico y 2 ml de la solución de IK y se completa la fase acuosa a 10 ml, de forma que al final la fase acuosa resulte 1M en ácido perclórico y 5×10^{-2} M en ión I^- . Se extrae con 10 ml de solución al 1% de dicloroxina en cloroformo, agitando 4 minutos manualmente.

Se deja que se separen las fases y se separa la fase orgánica pasándola a través de papel de filtro Whatman nº 1 con el fin de eliminar totalmente la humedad.

Una vez realizada la extracción y separación de fases, las medidas de la absorbancia se llevan a cabo a la longitud de onda de 401 nm, midiendo la solución problema frente a cloroformo y frente a blanco de reactivo en las mismas condiciones, pero sin Sn(IV).

Los resultados obtenidos experimentalmente para la extracción de cantidades crecientes del metal se dan en la Tabla LXV. La representación gráfica de las absorbancias del complejo obtenido (midiendo frente a blanco) proporciona una línea recta que como puede verse en la Fig. 55 pasa por el origen y demuestra que la solución clorofórmica del complejo $\text{Sn-I}_2-(\text{Cl}_2\text{Ox})_2$ cumple la ley de Beer-Lambert en un intervalo de 0 a 200 μg totales de Sn(IV), extraídos en los 10 ml de cloroformo.

La sensibilidad del método, expresada en términos del coeficiente de extinción molar resultó ser

$$= (8.3 \pm 0.1) \times 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

En cuanto a la precisión del método, expresada en términos de la desviación típica relativa, resultó ser de $\pm 1.83\%$ para nueve determinaciones análogas de 100 μg de Sn(IV), siguiendo el método general expuesto.

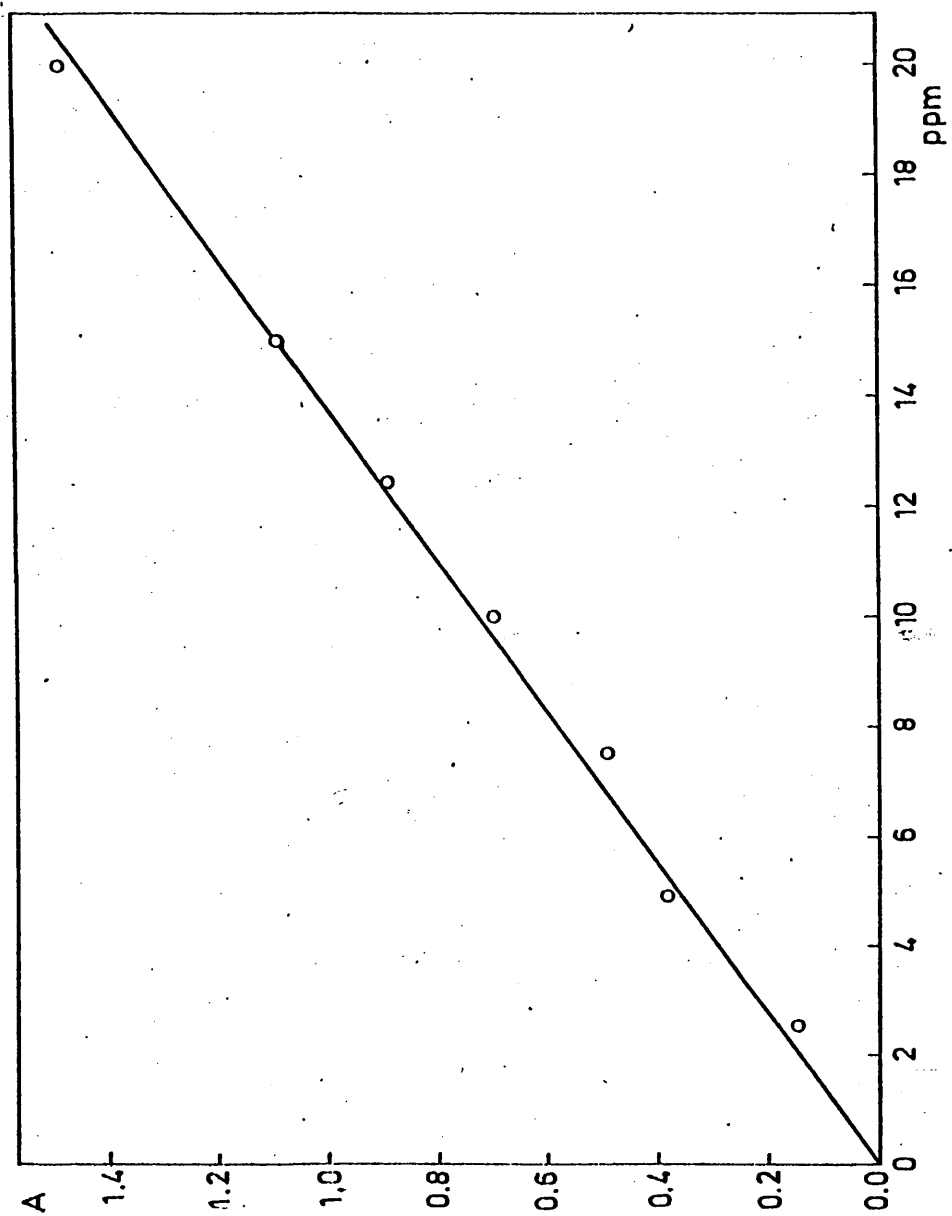


FIG. 55

TABLA LXV

Cumplimiento de la ley de Beer

ppm Sn(IV)	Abs(401 nm)
0	0.00
2.5	0.15
5.0	0.38
7.5	0.49
10.0	0.70
12.5	0.89
15.0	1.09
20.0	1.49

B.V.- ESTUDIO DEL COMPUESTO 2-METIL-5,7-DICLORO-8-HIDROXIQUINO-
LEINA COMO REACTIVO PARA LA ESPECTROFOTOMETRIA EXTRACTIVA
DEL Sn(IV)

V.1.- EXTRACCION DEL Sn(IV) CON 2-METIL-5,7-DICLOROXINA EN CLOROFORMO.

1.1.- Ensayos preliminares

Mediante estudios previos realizados, se comprobó que el medio clorhídrico no era conveniente para la extracción del Sn(IV), ya que a medida que aumenta la concentración molar en ácido se produce una gran absorción por parte de los blancos debido, al igual que en el caso del reactivo 5,7-dicloroxina, a la formación de pares iónicos $\text{Cl}_2\text{CH}_3\text{OxH}^+$, Cl^- que se extraen en cloroformo.

-Purificación por recristalización del producto comercial.

El producto que se expende en el comercio bajo el nombre de Chlorquinaldol, no reúne las condiciones de pureza necesarias, presentando una intensa coloración marrón. Este reactivo se sintetiza a partir de la anilina y esta coloración se debe a que es muy difícil eliminar esta totalmente. Para obtener el producto puro es necesario en el proceso de fabricación transformar los restos de anilina en fenol y eliminar este por arrastre de vapor, pero el proceso encarece el producto y este generalmente se vende con impurezas.

Fué por tanto necesario efectuar una purificación del mismo por recristalización. Se eligió como disolvente adecuado el etanol. Se efectuaron dos recristalizaciones del mismo, quedando el reactivo mucho menos coloreado.

-Procedimiento operatorio general.

Se establece para los posteriores experimentos el siguiente procedimiento general. En embudo de extracción de 100 ml se adiciona 1 ml de disolución patrón de Sn(IV) de 100 ppm preparada a partir de la solución de reserva de 1000 ppm y los ml

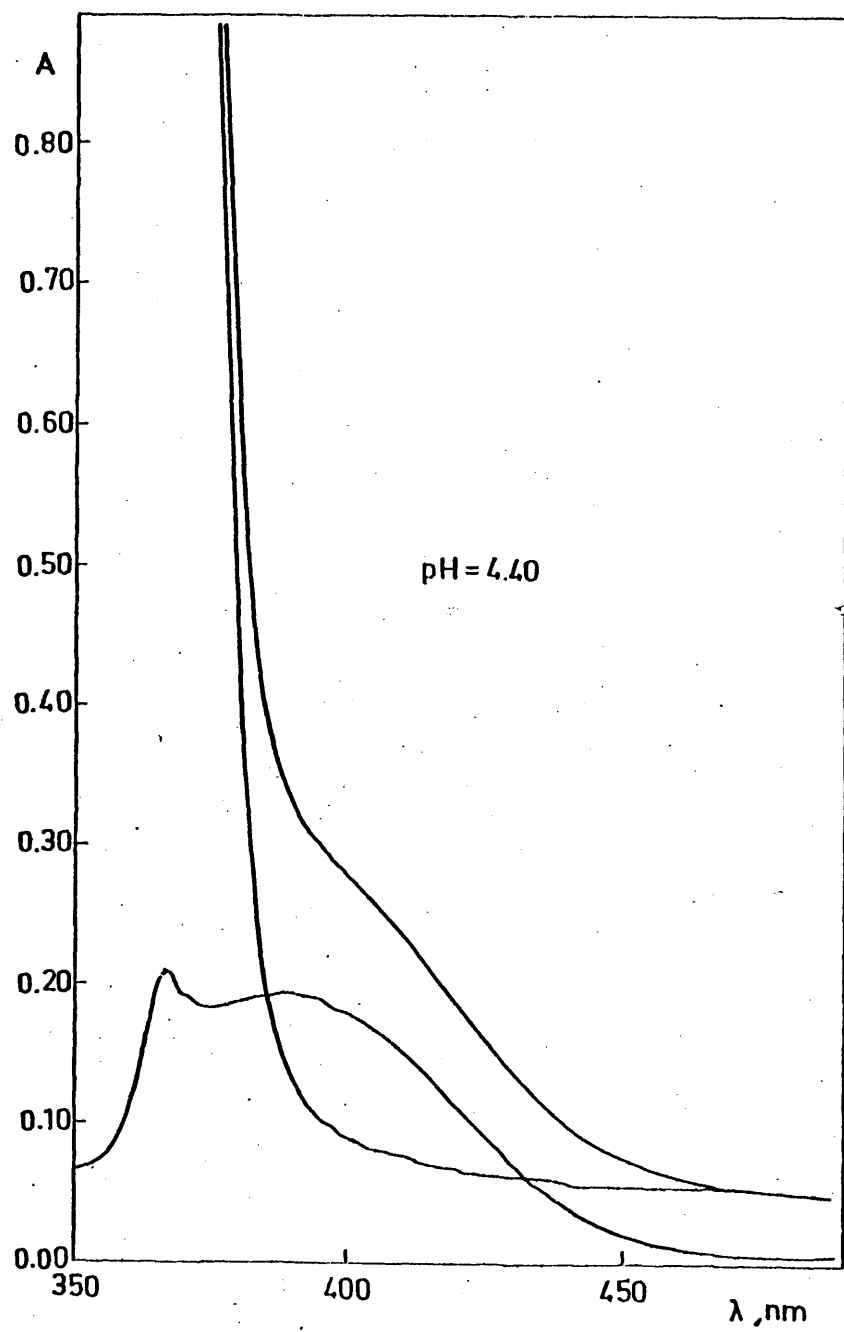
de SO_4H_2 necesarios para alcanzar la concentración deseada del mismo. Solamente en el caso de la formación del complejo con cloruros se adiciona 1 ml de solución de ClNH_4 2M. Se añaden 10 ml de solución de 2 metil dicloroxina en cloroformo al 1% y se deja reposar 15 min. después de una ligera agitación, para que se produzca totalmente la reacción. A continuación y solamente cuando es necesario, se añade amoníaco para conseguir el pH deseado.

En todos los casos, se completa la fase acuosa a 10 ml con agua bidestilada. Se extrae el Sn(IV) agitando manualmente durante 4 minutos, se deja que se separen las fases, pasando la fase orgánica a través de papel de filtro Whatman nº 1 para eliminar el agua dispersa y se mide espectrofotométricamente el extracto orgánico frente a disolvente y frente a blanco análogo.

-Características espectrales del complejo binario Sn(IV) -2 metildicloroxina.

Los estudios espectrofotométricos se iniciaron registrando el espectro de absorción del posible complejo formado por el Sn(IV) con el reactivo 2-metil-5,7-dicloroxina extraído desde un medio de $\text{pH} = 4.4$, medido frente a blanco análogo. Este presenta un máximo de absorción a 390 nm (Fig. 56). La absorbancia en este máximo toma el valor de 0.200, cuando se extraen 100 μg totales de metal, resultando, por tanto, un coeficiente de extinción molar aparente muy reducido para este complejo.

A continuación se realizaron experiencias para obtener la curva de extracción de este complejo en función del pH, siguiendo el procedimiento operatorio general. Se obtuvieron los resultados que se encuentran en la Fig. 57. Como puede observarse en la citada figura, el intervalo de pH al que corresponde la máxima absorción del complejo es muy reducido. Esto, junto



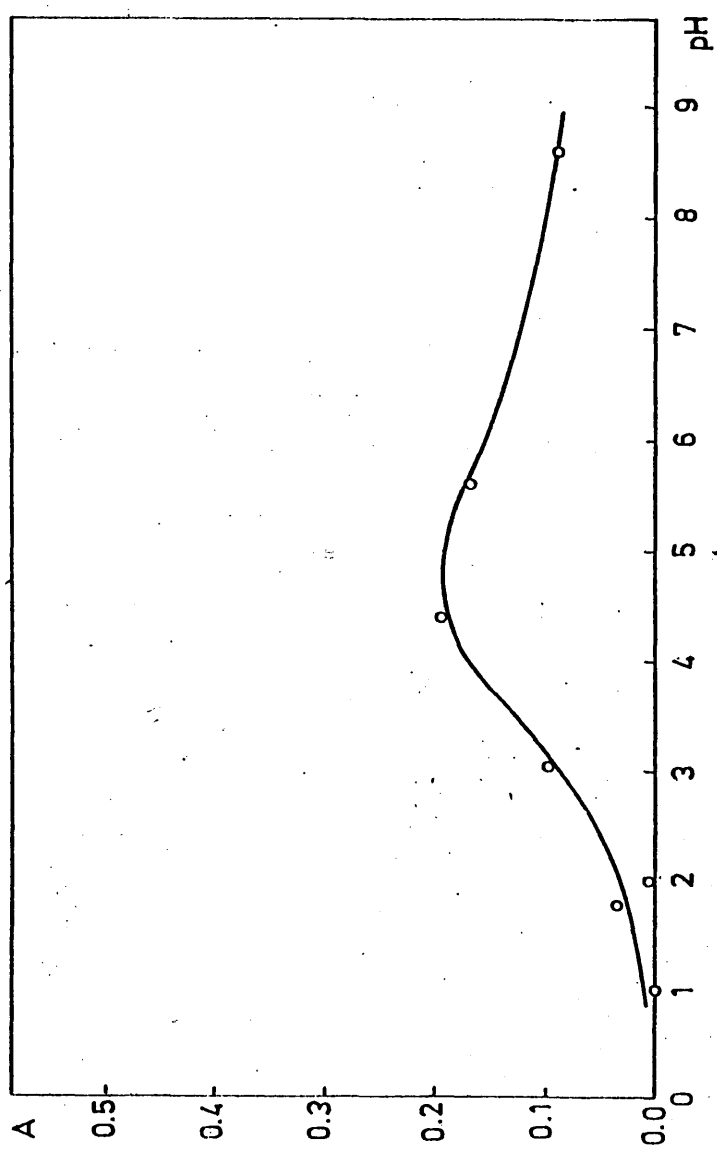


FIG. 57

con el pequeño coeficiente de extinción molar que presenta el complejo, indica que este reactivo, en estas condiciones no es adecuado para la determinación espectrofotométrica del Sn(IV).

1.2.- Efecto de la adición del ión Cl^- .

Con el fin de obtener un complejo más adecuado desde el punto de vista analítico se inició el estudio de la extracción del Sn(IV) en presencia de ión Cl^- , tal como se detalla en el procedimiento general.

En presencia de exceso de ión Cl^- , el espectro de absorción del complejo medido frente a blanco análogo muestra (Fig. 58) el máximo de absorción a 390 nm y la absorbancia resultante cuando se extraen 100 μg totales de metal es 0.400. Así pues, la presencia de Cl^- no modifica esencialmente la forma del espectro anterior, pero el coeficiente de extinción molar aparente se multiplica por 2.

1.3.- Condiciones óptimas y características analíticas de la determinación espectrofotométrica del Sn(IV) con 2-metil-5,7-dicloroxina.

1.3.1.- Influencia de la concentración de SO_4H_2 sobre la extracción del complejo formado en presencia de ión Cl^- .

Se realizaron una serie de experiencias cuyos resultados aparecen en la Tabla LXVI y representados gráficamente en la Fig. 59.

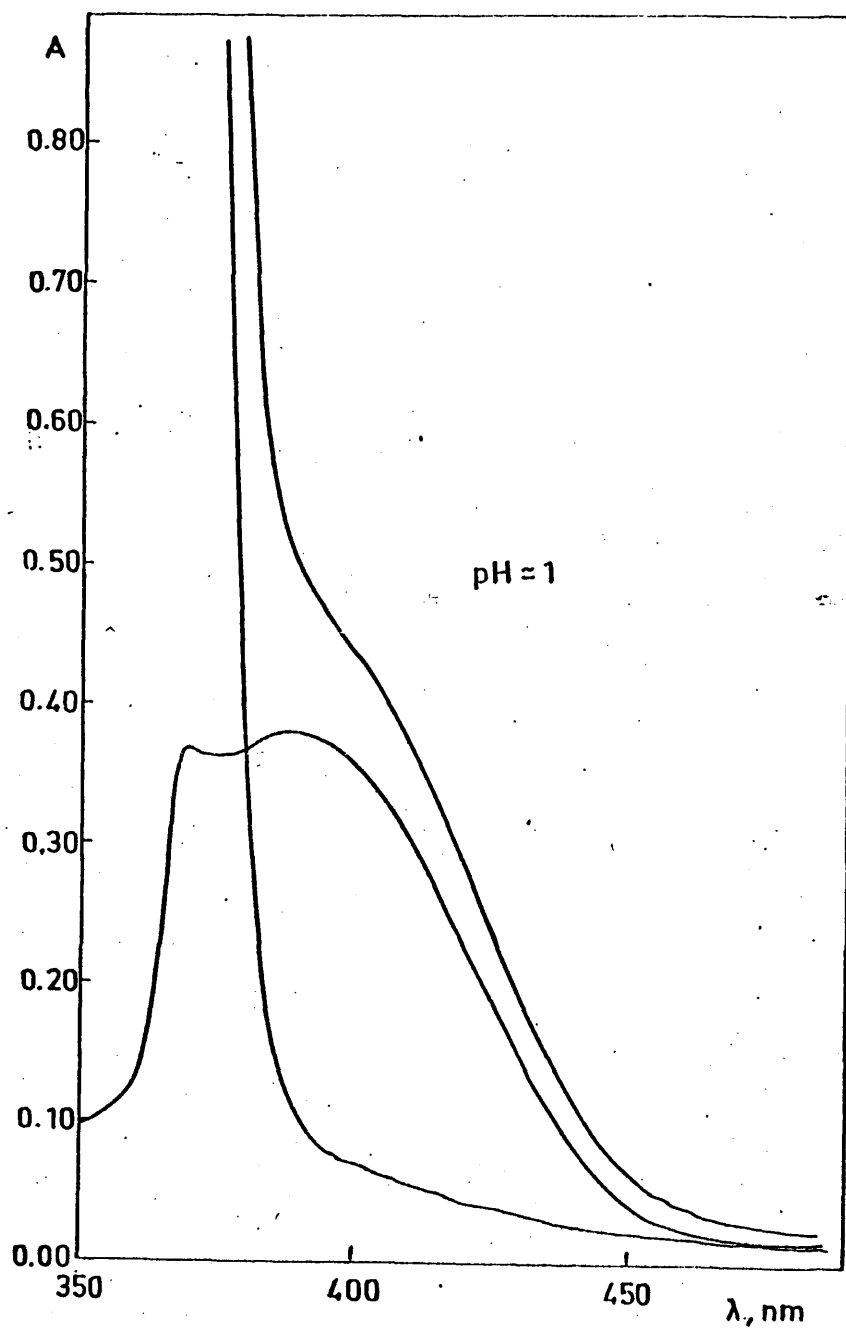


TABLA LXVI

Influencia de la concentración de SO_4H_2

$[\text{SO}_4\text{H}_2]$	Abs _T	Abs _B	Abs
5M	0.460	0.450	0.010
3M	0.700	0.650	0.050
2M	0.563	0.441	0.121
1.5M	0.547	0.447	0.102
1M	0.456	0.262	0.198
0.5M	0.348	0.146	0.208

Se observa que en estos medios no llega a alcanzarse la máxima absorbancia, es decir el estaño no se extrae totalmente desde medios con acidez sulfúrica $> 0.5 \text{ M}$.

1.3.2.- Influencia del pH sobre la extracción del complejo formado en presencia de ión Cl^- .

El procedimiento operatorio seguido es el siguiente: en cada embudo se añaden 5 ml de la solución de Sn(IV) de 20 ppm, preparada diariamente a partir de la solución de reserva que contiene 1000 ppm. Se añade 1 ml de ClNH_4 2M y agua bidestilada. A continuación se adiciona 10 ml de solución clorofórmica al 1% del reactivo, se agita suavemente y se deja 15 minutos de reacción. Finalmente se ajusta el pH con amoníaco.

Los medios de pH 4 a 7 están tamponados con solución AcH/Ac^- : La fase acuosa final resulta de 10 ml.

Este orden de adición de los reactivos consigue una mayor velocidad de extracción.

Posteriormente, se agita 4 minutos, se separan las fases y se recoge la fase orgánica, previo paso por papel de fil-

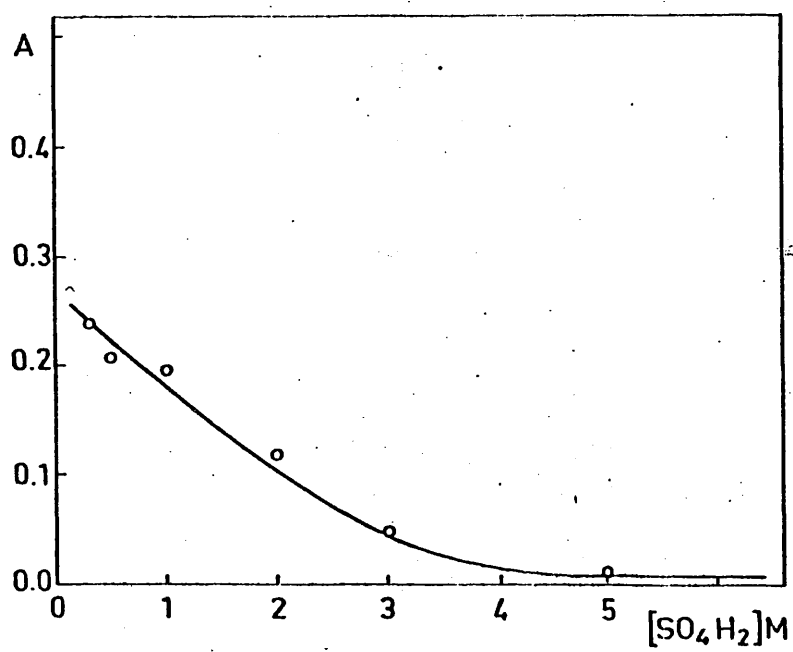


FIG. 59

tro para eliminar la humedad totalmente.

Los resultados obtenidos se encuentran en la Tabla LXVII y representados gráficamente en la Fig. 60

TABLA LXVII

Influencia del pH			
pH	Abs _T	Abs _B	Abs
0.00	0.700	0.650	0.050
0.25	0.563	0.441	0.121
0.45	0.456	0.262	0.198
0.65	0.362	0.145	0.217
0.80	0.517	0.120	0.397
0.95	0.510	0.105	0.405
1.00	0.506	0.100	0.405
1.10	0.510	0.105	0.405
1.20	0.460	0.105	0.355
1.50	0.450	0.125	0.325
2.00	0.450	0.151	0.299
3.15	0.415	0.157	0.250
4.00	0.497	0.215	0.214
5.25	0.472	0.267	0.205
5.80	0.455	0.290	0.155
6.90	0.450	0.357	0.093
8.50	0.440	0.390	0.050

El intervalo de pH en el que la Abs es máxima es muy pequeño, estando comprendido entre pH 0.80 y 1.10. Además se manifiesta ya una falta de precisión y repitibilidad de resultados muy notable.

Se elige el pH = 1 como óptimo para realizar la extracción.

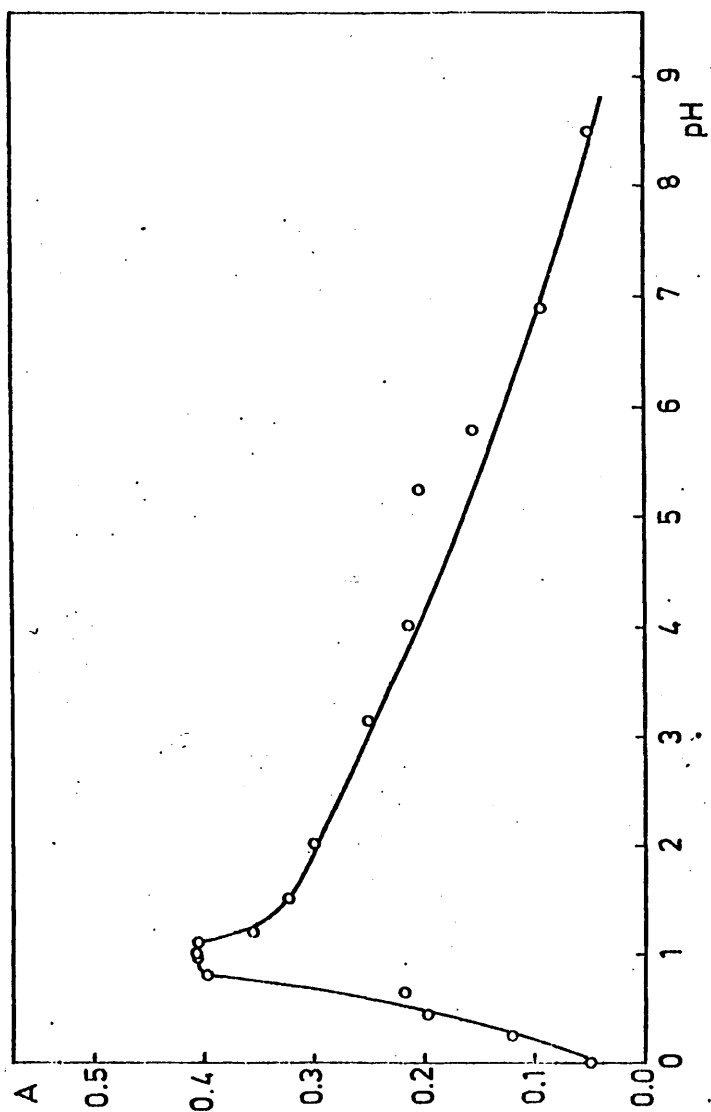


FIG. 60

1.3.3- Efecto del tiempo de agitación.

Con el fin de establecer el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de extracción, se llevó a cabo una serie de experimentos que dan las curvas de extracción en función del pH para distintos tiempos de agitación. Estos han sido 10 min. (manual) y 1 h (mecánica).

Los resultados se encuentran en las Tablas LXVIII y LXIX y representados, junto con la curva obtenida con 4 minutos de agitación manual, en la Fig. 61

TABLA LXVIII

pH	Abs _T	Abs _B	Abs
0.8	0.540	0.162	0.382
1.1	0.550	0.110	0.445
1.8	0.540	0.087	0.445
2.2	0.580	0.125	0.470
3.0	0.440	0.092	0.355
4.1	0.310	0.097	0.215
5.8	0.140	0.110	0.030

TABLA LXIX

pH	Abs _T	Abs _B	Abs
1.0	0.560	0.112	0.450
2.2	0.555	0.118	0.440
3.2	0.357	0.090	0.267
3.5	0.340	0.092	0.250
5.5	0.117	0.105	0.012

A la vista de los resultados se concluye que el proceso de extracción es lento. Se observa que 4 minutos no son suficientes para alcanzar el equilibrio, aunque a partir de los

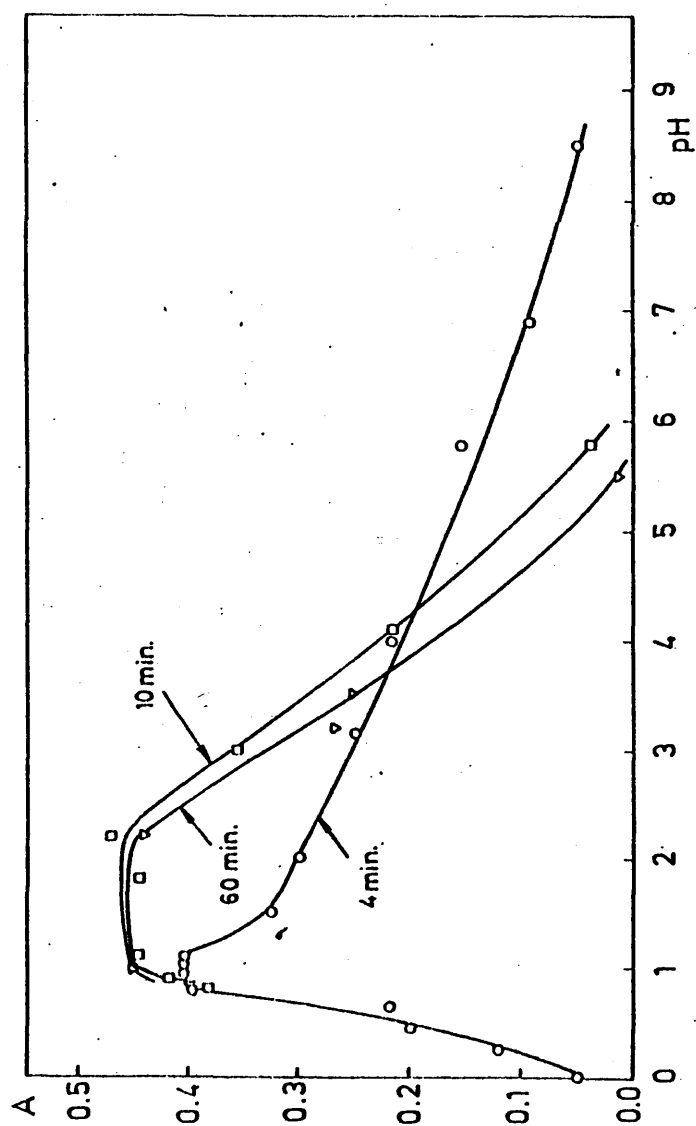


FIG. 161

10 minutos se alcanza una zona bastante reproducible de máxima extracción entre pH 1 y 2.5.

Se elige por tanto el tiempo de agitación de 10 minutos para posteriores ensayos.

1.3.4.- Influencia de la concentración de ión Cl^-

Con el fin de obtener la concentración mínima de ión Cl^- necesaria para la extracción máxima del Sn(IV) , se investigó el efecto de adición de cantidades crecientes de este ión, manteniendo en el medio un pH = 1.

Los resultados se encuentran en la Tabla LXX

TABLA LXX

Influencia de la concentración de ión Cl^-

$[\text{Cl}^-] \text{ M}$	Abs_T	Abs_B	Abs
5×10^{-2}	0.335	0.092	0.240
10^{-1}	0.457	0.113	0.351
2×10^{-1}	0.520	0.110	0.410
5×10^{-1}	0.517	0.110	0.418
1.0	0.630	0.220	0.410

De la observación de estos resultados se deduce que se alcanza una meseta para concentraciones entre 2×10^{-1} y 1M. Se elige 4×10^{-1} M como concentración óptima del ión Cl^- , ya que asegura un alto valor de la Abs manteniendo un valor relativamente bajo del blanco

1.3.5.- Efecto del exceso de reactivo.

Variando la concentración de la solución clorofórmica de 2 metil-5,7-dicloroxina y midiendo, después de extraer, la

absorbancia a 390 nm frente a blanco de reactivo, se obtuvieron los resultados consignados en la Tabla LXXI.

TABLA LXXI

Efecto de la concentración de reactivo

Conc. reactivo	Abs
0.25%	0.300
0.50%	0.385
0.75%	0.402
1.0 %	0.405

Desde la concentración 0.75% hasta 1% la absorbancia medida a la longitud de onda de máxima absorción permanece constante. A partir de este punto se observa un gran incremento en la absorción de los blancos de modo que para una concentración del 5% la absorbancia del blanco frente a cloroformo es 0.450.

Se elige la concentración del 1% como concentración óptima.

1.3.6.- Estabilidad del extracto orgánico con el tiempo.

Estudiada la estabilidad del extracto orgánico con el tiempo, resultó que la absorbancia a la longitud de onda de máxima absorción ($\lambda = 390$ nm) permanece constante durante un tiempo de 24 horas, máximo ensayado.

1.3.7.- Cumplimiento de la ley de Beer-Lambert

Para establecer el cumplimiento de la ley de Beer se llevó a cabo la extracción de cantidades crecientes de Sn(IV) comprendidas entre 10 y 200 μg totales.

Se modificó el procedimiento general. En vez de utili-

zar SO_4H_2 altamente concentrado y añadir NH_3 para establecer el $\text{pH} = 1$, se suprimió la adición de NH_3 y se operó con un SO_4H_2 diluido que directamente proporcionase el medio de $\text{pH} = 1$. Con ello se hace más fácil el modo de operar. Se estableció que una concentración final de SO_4H_2 en fase acuosa de 0.065 M. daba un pH final igual a 1.

Los resultados obtenidos demuestran que se obtiene una relación lineal entre la absorbancia y la concentración del metal en la solución hasta 20 ppm de Sn(IV) , como puede verse en la Fig. 62.

La sensibilidad de la determinación, expresada en términos del coeficiente de extinción molar es :

$$\epsilon = 5.3 \times 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

La precisión, expresada en términos de la desviación típica resultó ser de 2.9 %.

1.3.8.- Interferencias

El efecto de la presencia de distintos elementos se encuentra resumido en la Tabla LXXII. El estudio detenido de dicha Tabla muestra que este reactivo no presenta, desde el punto de vista de la selectividad, ninguna ventaja sobre el reactivo 5,7-dicloroxina anteriormente estudiado, por el contrario es menos selectivo debido a que la extracción ha de efectuarse a una acidez mucho menor. Así por ejemplo, el Sb(V) no interfiere cuando se utiliza el reactivo 5,7 dicloroxina y si lo hace con el derivado 2-metilo. Lo mismo ocurre con el Ti o V .

Del mismo modo, considerando otros elementos, p.e. Pb , Bi , Mn etc., la tolerancia se hace menor al utilizar el derivado metilado.

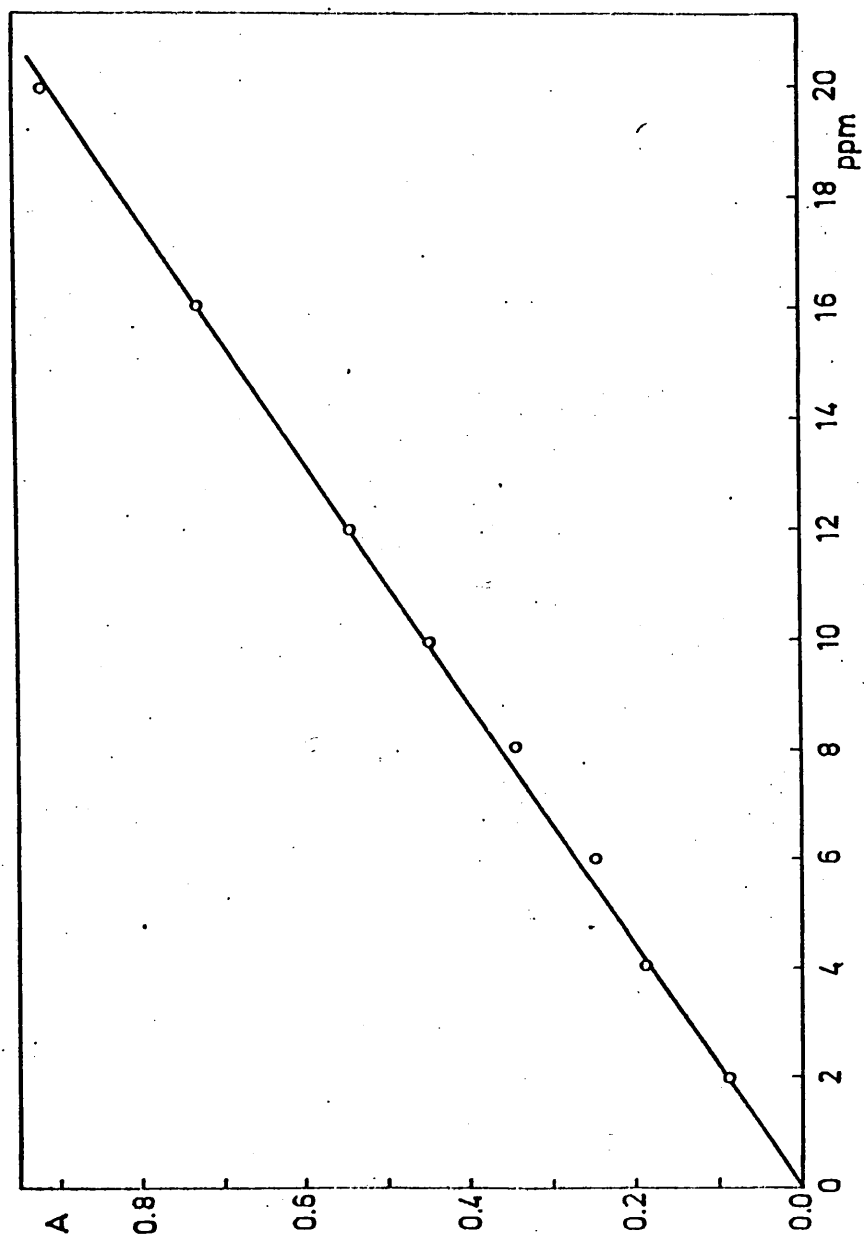


FIG. 62

TABLA LXXII

$\mu\text{g Sn}$	Elemento añadido	Compuesto	Tolerancia mg (a)
100	Al	$(\text{NO}_3)_3\text{Al} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	14
100	Pb	$(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$	100
100	Bi	$(\text{NO}_3)(\text{OH})_2\text{Bi}$	1
100	Mn	SO_4Mn	10
100	Zn	SO_4Zn	0.6
100	Ni	$(\text{NO}_3)_2\text{Ni}$	1
100	Mg	$(\text{NO}_3)_2\text{Mg} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	4
100	Co	$(\text{NO}_3)_2\text{Co}$	1
100	Ti	SO_4TiO	interfiere
100	V	$\text{VO}_3(\text{NH}_4)_2$	interfiere
100	Sb	Cl_5Sb	interfiere
100	Sb	Sb_2O_3	interfiere
100	Fe	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{NH}_4)_2$	interfiere
100	Cu	$\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	interfiere
<u>Molaridad</u>			
100	NO_3^-	$(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$	0,05
100	Cl^-	ClNH_4	1.00
100	$\text{SO}_4^{=}$	SO_4H_2	0.25
100	EDTA	$\text{EDTA Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	interfiere
100	F^-	FNa	interfiere

(a) Las tolerancias dadas corresponden a la máxima cantidad del elemento interferente investigado en cada caso.

V.2.- ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO FORMADO EN LA PRESENCIA DE ION Cl^- .

Los estudios realizados para establecer la fórmula estequiométrica del complejo formado por el Sn(IV) con el reactivo 2-metil-5,7-dicloroxina pueden dividirse en dos apartados: 1º, estudios espectrofotométricos del complejo extraído en una fase orgánica de cloroformo y 2º, estudios realizados sobre el complejo sólido obtenido por precipitación.

2.1.- Métodos espectrofotométricos clásicos

Se aplicó en primer lugar el método espectrofotométrico de variaciones continuas para determinar la fórmula de complejos coloreados en disolución, no obteniéndose conclusiones válidas debido a la gran disociación del complejo, necesitándose grandes excesos de reactivo para que el complejo se forme, excesos que no se encuentran presentes en el rango de concentraciones en que se trabaja en este método, coexistiendo varios complejos de diferente composición en rangos de concentración de M y L próximos a la estequiometría.

a) Método de las relaciones molares.

Se aplicó a continuación el método de las relaciones molares. Se preparó una serie de embudos siguiendo el procedimiento que a continuación se detallará.

La concentración de metal se mantuvo constante e igual a 1.68×10^{-4} M. La concentración de ligando se varió de 1.68×10^{-3} M a 8.40×10^{-2} M, estudiándose, por lo tanto, el rango de C_L/C_M de 10 a 500, midiendo la absorbancia frente a Cl_3CH y restandole la absorbancia del reactivo total a la longitud de onda de 390 mμ, característica del complejo.

En cada embudo se adicionó 5 ml de solución de Sn(IV) de 40 ppm, 2 ml de solución de ClNH_4 2M y 3 ml de agua destilada. El reactivo se adicionó disuelto en cloroformo. Se prepararon soluciones del reactivo metildicloroxina en cloroformo de concentración $8.42 \times 10^{-2} \text{M}$ y $8.42 \times 10^{-3} \text{M}$, tomándose distintas cantidades de ellas y completando hasta 10 ml la fase orgánica con cloroformo.

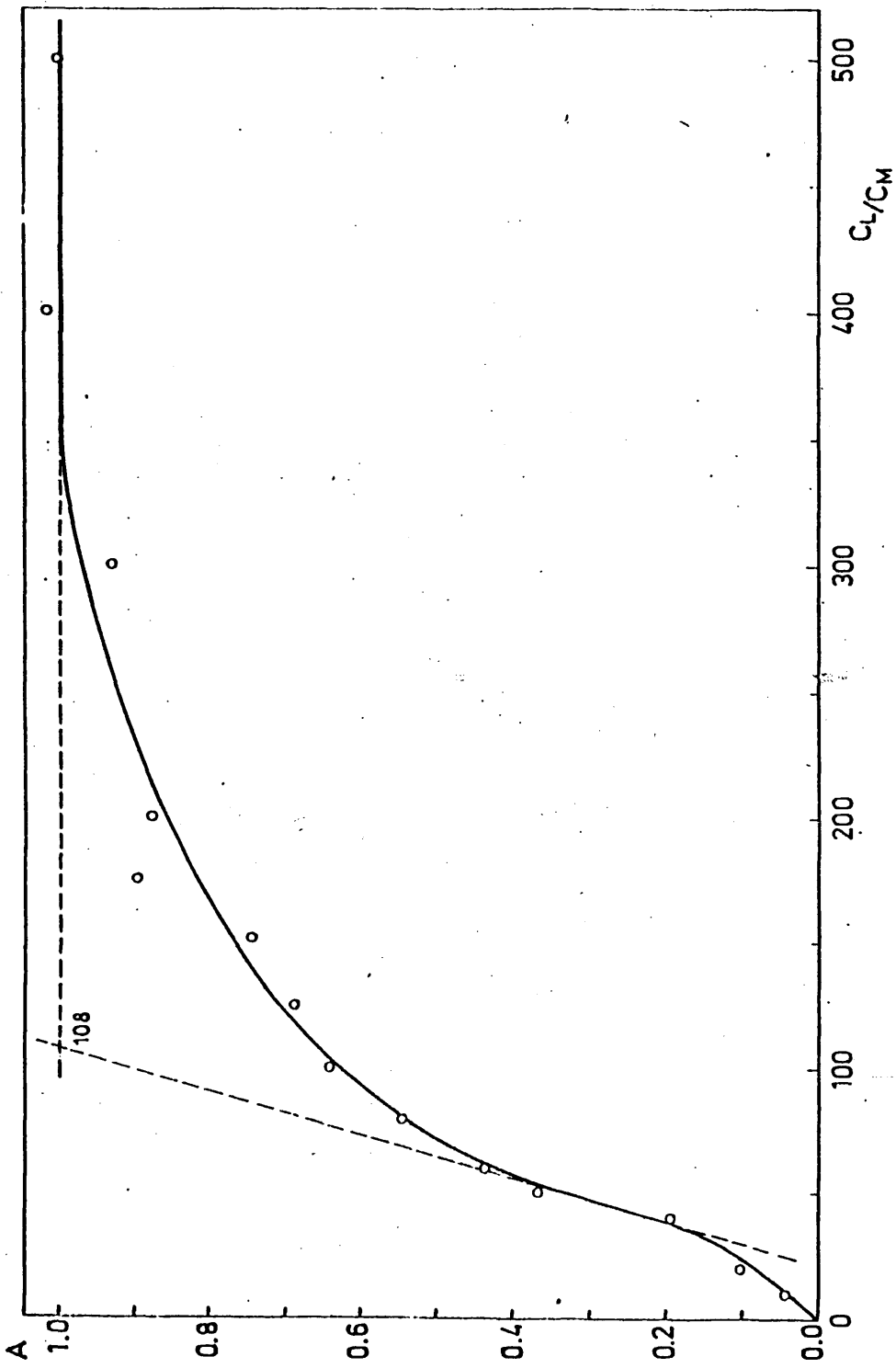
El pH se mantuvo constante e igual a 1.0

Los resultados experimentales obtenidos se encuentran en la Tabla LXXIII y representados gráficamente en la Fig.63.

TABLA LXXIII

Método de las relaciones molares (C_L/C_M)

C_L/C_M	Abs
10	0.042
20	0.105
40	0.195
50	0.367
60	0.440
80	0.550
100	0.640
125	0.695
150	0.750
175	0.905
200	0.880
300	0.935
400	1.020
500	1.008



Se observa que el punto de corte de las tangentes a ambos lados de la curva se encuentra para la relación $C_L/C_M = 108$, estando desplazado positivamente de la posición estequiométrica, indicando que se trata de un complejo fuertemente disociado.

Así mismo hay que señalar que la curva obtenida al representar la absorbancia del complejo frente a la relación molar tiene forma de S, es decir presenta punto de inflexión. Esto indica, como se deduce del estudio teórico del método de relaciones molares y del método de las rectas de Asmus que la relación Sn(IV): Metildicloroxina es distinta de 1.

b) Método de las rectas de Asmus

El método, descrito en el apartado B.I. 3.1., se aplicó a la determinación de la relación estequiométrica Sn(IV)-metildicloroxina.

Los datos experimentales que se utilizan son los obtenidos al aplicar al sistema Sn(IV)-metildicloroxina el método de las relaciones molares, en la serie que se mantiene fija la concentración de Sn(IV) y se varia la de reactivo, empleándose los valores correspondientes a las relaciones molares más pequeñas, ya que estas son las que cumplen la condición exigida por el método, es decir $C_L \text{ inicial} \approx C_L \text{ equilibrio}$; $C_{\text{complejo}} \approx 0$.

Los resultados se dan en la Tabla LXXIV, siendo la Fig. 64 la correspondiente representación gráfica. En ella se puede observar que se obtiene una recta para $n = 1.5$, lo que significa una relación Sn(IV): metildicloroxina igual a 1.5.

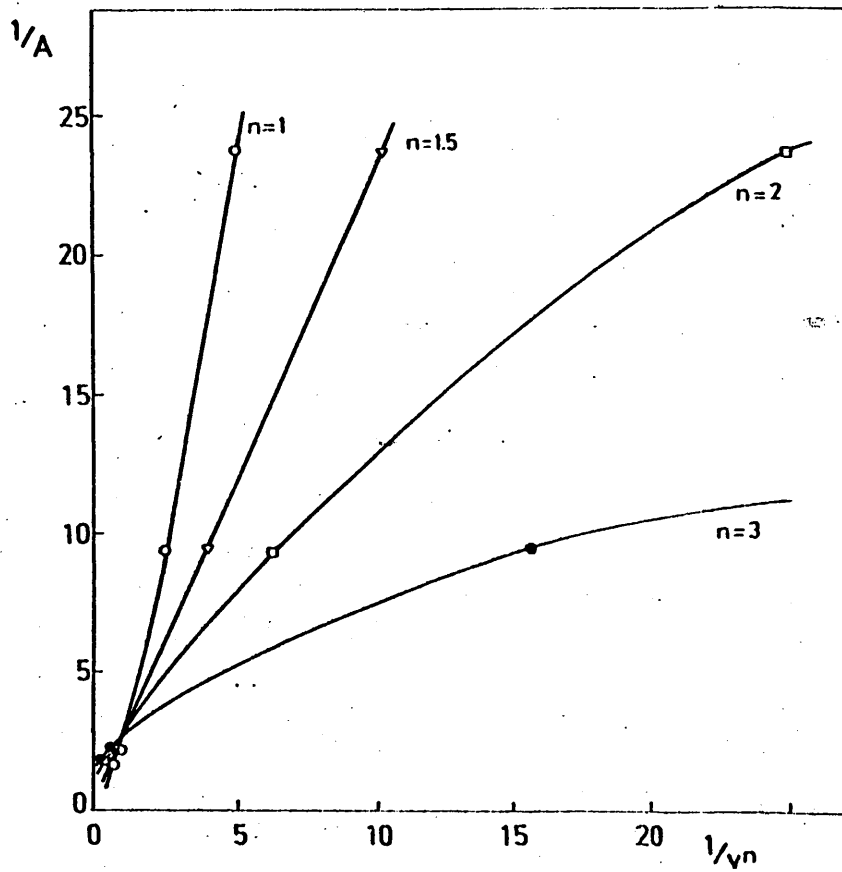


TABLA LXXIV

Método de Asmus

ml Reactivo V $8.42 \cdot 10^{-2} M$	$1/V^n$				A	1/A
	n= 1	n= 1.5	n= 2	n= 3		
0.2	5.00	11.2	25.0	125	0.042	23.8
0.4	2.50	3.95	6.25	15.6	0.105	9.52
0.8	1.25	1.39	1.56	1.95	0.195	5.12
1.0	1.00	1.00	1.00	1.00	0.367	2.72
1.2	0.83	0.76	0.69	0.57	0.440	2.27
1.6	0.62	0.49	0.38	0.24	0.550	1.81

c) Método de Edmons y Birnbaum

Los resultados del tratamiento matemático de Edmons y Birnbaum se encuentran en la Tabla LXXV.

TABLA LXXV

Método de Edmons

ml Reactivo V $8.42 \times 10^{-2} M$	log V	A	log A
0.2	-0.699	0.042	-1.376
0.4	-0.398	0.105	-0.978
0.8	-0.097	0.195	-0.710
1.0	0.000	0.367	-0.435
1.2	0.079	0.440	-0.356
1.6	0.204	0.550	-0.259

- 294 -

La representación gráfica se encuentra en la Fig.65.

La pendiente de la recta, ajustada por mínimos cuadrados resultó ser 1.3

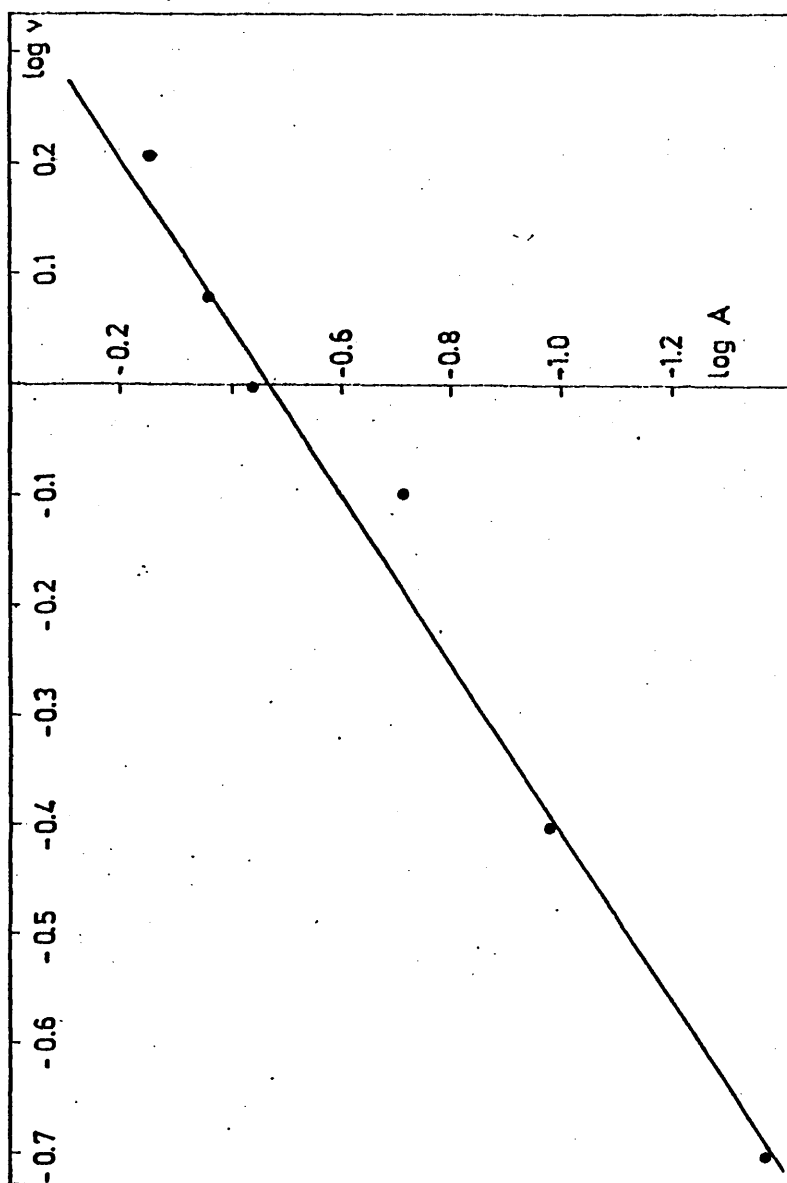


FIG. 65

2.-2.- Estudios realizados sobre el complejo sólido.

Obtención del complejo por precipitación. El método, análogo al empleado para precipitar el complejo con el reactivo oxina, quedó establecido de la siguiente forma: se toman 15 ml de la solución de reserva de Sn(IV) que contiene 1 g/l de este metal disuelto en ClH y se diluyen a 100 ml con agua destilada. En otro vaso se pesan 2 g de reactivo, se disuelven en 14 ml de ClH 1:1 calentando y se añade agua hasta 100 ml.

Se mezclan las dos disoluciones y se mantiene al baño - María durante dos horas, obteniéndose un precipitado amarillo. Se filtra por placa filtrante G-4 y se lava el precipitado con - ClH 3N para eliminar el reactivo libre coprecipitado que pudiera contener y luego con agua hasta comprobar que se ha eliminado totalmente los iones Cl^- .

Finalmente se seca en la estufa a 80°C.

- Espectro Infrarrojo.

Se obtuvieron los espectros de absorción IR del reactivo puro y del complejo que aparecen en la Fig 66 y Fig 67. Las condiciones y el aparato empleado son los descritos anteriormente. En el espectro del complejo no aparecen las bandas que - presenta el reactivo a 1320 y 720 cm^{-1} , asignadas a deformaciones de OH dentro y fuera del plano, apareciendo en cambio una nueva banda a 1.110 cm^{-1} , característica del grupo oxinato (107)

Esto indica que el compuesto obtenido presenta una unión de tipo quelato.

- Espectro visible-ultravioleta

Se pesan 27.05 mg del metildicloroxinato de estaño obtenido como anteriormente se indicó y se disolvieron en cloroformo

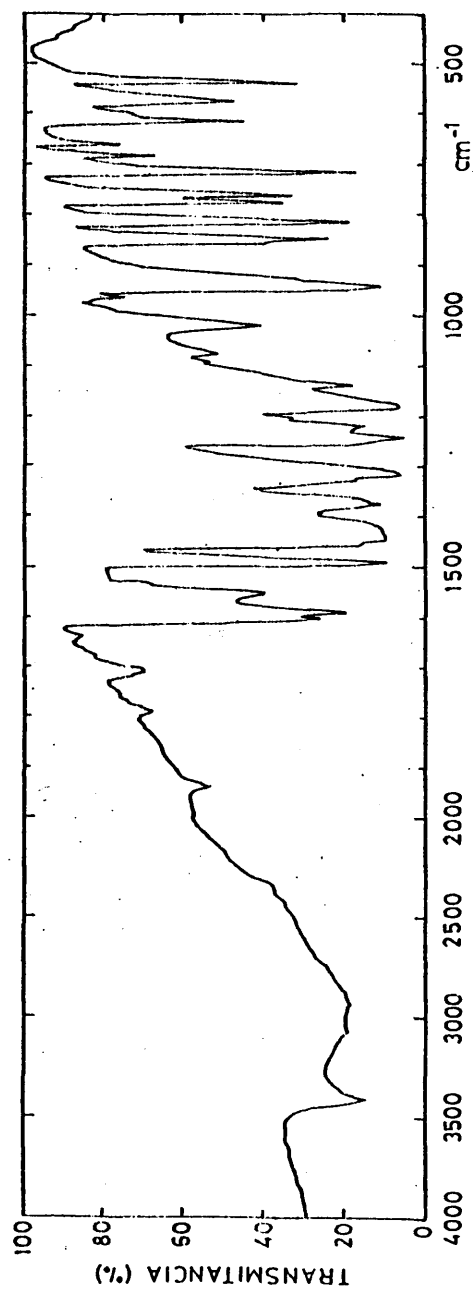


FIG. 66

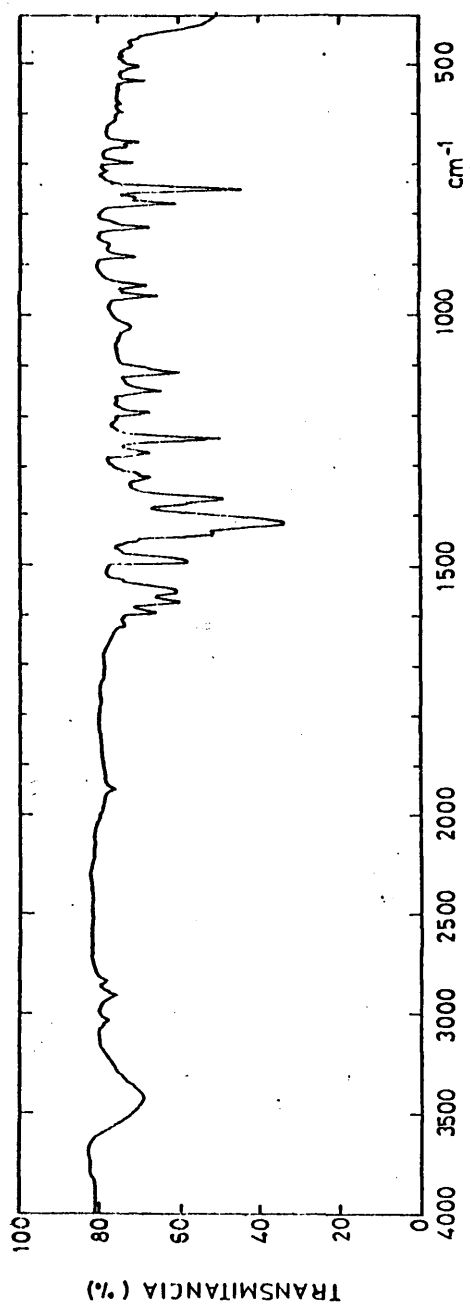


FIG. 67

hasta un volumen de 100 ml. A partir de esta disolución original; se realizaron las diluciones cotrespondientes con el fin de obtener una concentración adecuada del complejo para medir por espectrofotometría. Los espectros se obtienen utilizando cloroformo - como blanco.

El espectro visible del complejo disuelto en cloroformo (Fig. 68-I) muestra su máxima absorbancia a 380-390 nm en tanto que el reactivo 2-metildicloroxina disuelto en cloroformo Fig.68-II no absorbe en todo el visible (380-700 nm).

El coeficiente de extinción molar ϵ , obtenido para tres disoluciones diferentes presenta un valor medio igual a $1.42 \times 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Este coeficiente de extinción molar es muy diferente al obtenido para el complejo extraído en cloroformo en presencia de gran exceso de reactivo, para el cual $\epsilon = 5.3 \times 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

-Espectro de RMN

La 2-metil-5,7-dicloroxina presenta un espectro de RMN de protón muy sencillo (Fig.69-a). El grupo CH_3 origina una línea de resonancia única y los protones H3 y H4 dan lugar a un sistema con 4 líneas, cuyas frecuencias y asignación aparecen en la Tabla LXXVI . La constante de acoplamiento entre H3 y H4, única existente, vale $J_{34} = 8.8 \text{ Hz}$.

El espectro de RMN en disolución clorofórmica del precipitado obtenido, coincide exactamente con el del reactivo. En cambio, los espectros IR, anteriormente comentados, prueban que, en estado sólido, ambos compuestos son diferentes. Una explicación razonable para este hecho es que, en disolución, el complejo está fuertemente disociado, siendo alta la concentración de metildicloroxina libre, lo que origina espectros de RMN idénticos.

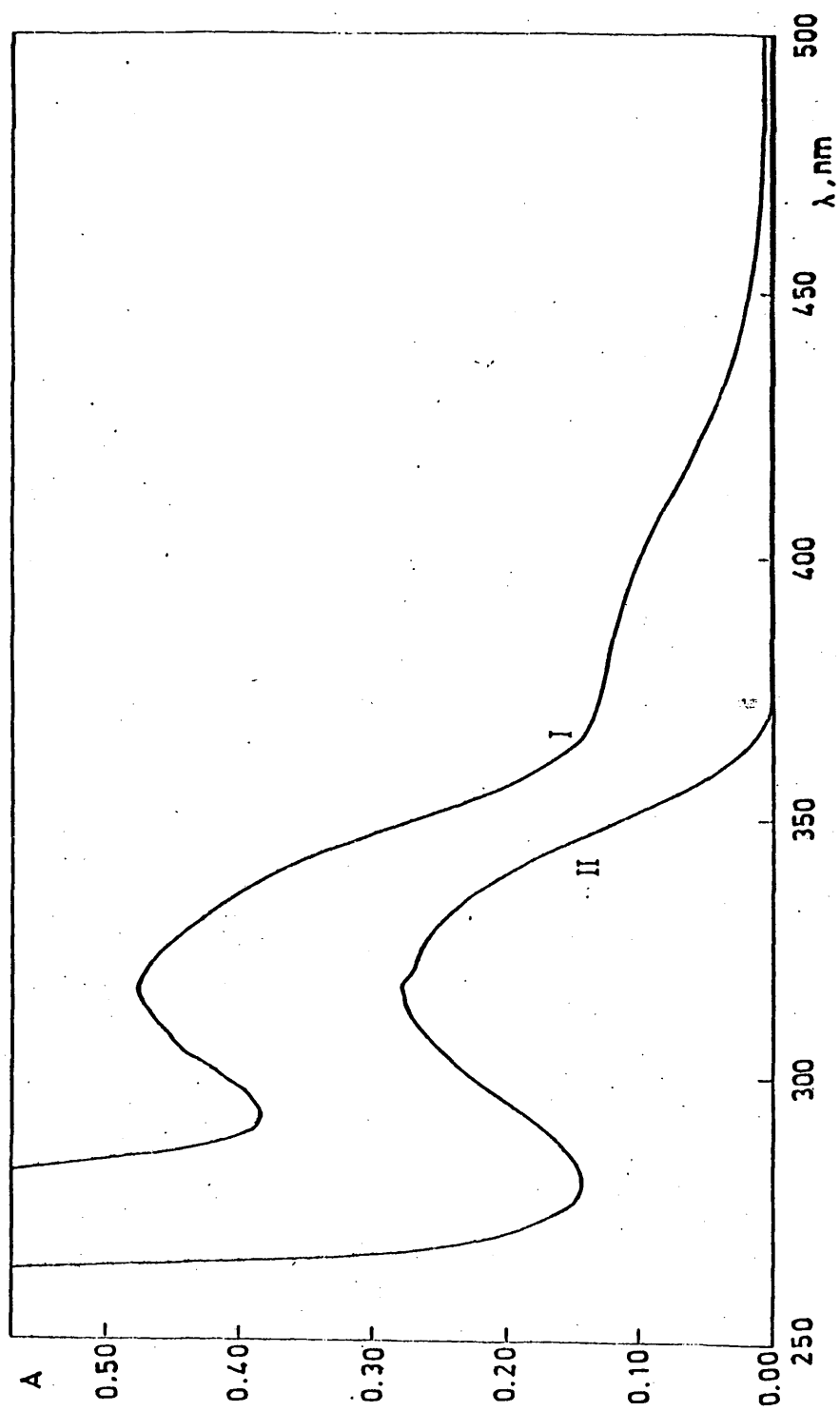


TABLA LXXVI

Desplazamientos químicos (δ) de ^1H , del reactivo 2 metil, 5,7 dicloro, 8 hidroxiquinolefina, y de su complejo con Sn(IV), en presencia de ión cloruro.

Protón	Reactivo a 25°C		Complejo a 25°C	
	Líneas *	δ	Líneas	$\Delta\delta^{**}$
H_4	765.0	760.5	764.6	- .3
	756.2	.	756.1	
H_3	677.3	672.9	677.2	- .1
	668.4		668.4	
H_6	681.7	681.7	681.3	- .4
CH_3	256.2	256.2	254.1	-2.1

* frecuencias de líneas en Hz, y referidas al disolvente, d-cloroformo=657.3 Hz (7.30 ppm).

** $\Delta\delta$ (variación del desplazamiento químico)= $\delta_{\text{complejo}} - \delta_{\text{reactivo}}$

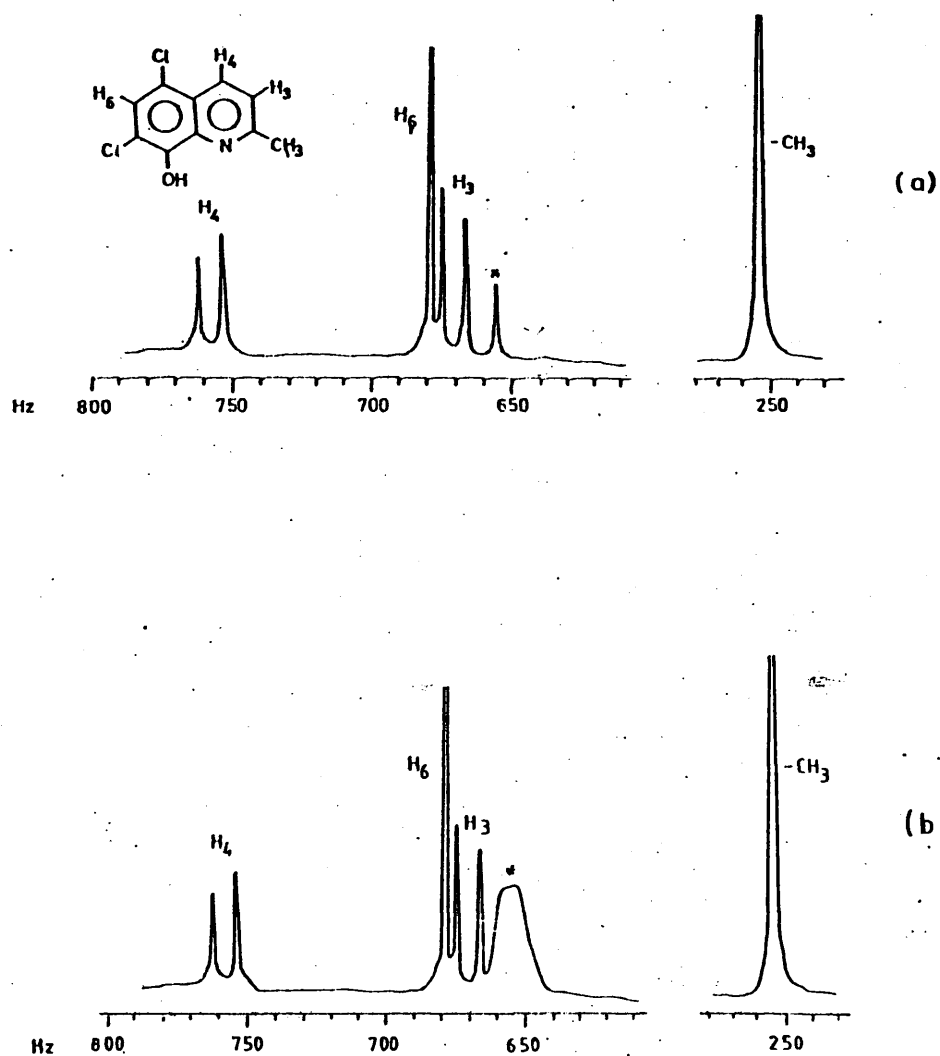


FIG. 69. Espectros RMN de ^1H (90 MHz) en dicloroformo:

- (a) 2-metil-5,7-dicloroxina libre a 25°C
- (b) complejo con Sn(IV) y cloruro a 25°C

Esta hipótesis, daría cuenta a su vez del bajo coeficiente de extinción molar observado en disolución clorofórmica del sólido.

- Análisis elemental

Realizado el análisis elemental del precipitado se obtienen los resultados que se dan a continuación en la Tabla LXXVII junto con los teóricos calculados suponiendo la fórmula $\text{Sn Cl}_2 (\text{CH}_3\text{Cl}_2\text{Ox})_2$.

TABLA LXXVII

	% Teórico	% Exp.
C	37.28	36.84
H	1.86	2.07
N	4.35	4.57
Cl	33.08	30.51
Sn	18.44	19.08

- Discusión de los resultados obtenidos

Aplicando los métodos espectrofotométricos clásicos de determinación de los complejos en disolución se obtiene la relación Sn(IV): 2-Metildicloroxina 1:1.5, lo que parece indicar la coexistencia, en las condiciones de los métodos de dos complejos, uno de ellos de relación metal; ligando 1:1 y otro de relación 1:2.

El espectro visible-ultravioleta del sólido obtenido por precipitación muestra su máxima absorción a 380-390 nm, presentando una absorción mucho menor que la esperada teniendo en cuenta el valor del coeficiente de extinción molar calculado para el complejo extraído en las condiciones del procedimiento ge-

neral (gran exceso de reactivo). Esto se explica suponiendo que el complejo formado con dos moléculas de ligando es muy inestable, existiendo como tal en disolución solo en presencia de un gran exceso de 2 metildicloroxina.

A la misma conclusión se llega a partir de los datos - aportados por el método de las relaciones molares. El punto de corte de las asíntotas a la curva obtenida representando la absorbancia frente a C_L/C_M , se obtiene para la relación $C_L/C_M = 108$ y se observa en la gráfica (Fig. 63), que el complejo no se forma totalmente hasta que el exceso de 2-metildicloroxina es de 400 veces sobre el metal.

Comparando estos datos con los obtenidos para el reactivo oxina (punto de corte de las asíntotas para $C_L/C_M = 15$, formación total del complejo a partir de excesos de 30 veces sobre el metal, Fig 7) y para el reactivo dicloroxina (punto de corte de las asíntotas para $C_L/C_M = 87$ y formación total del complejo a partir de 125 veces sobre el metal, Fig. 39) queda en evidencia que el complejo formado por el Sn (IV) con 2-metildicloroxina es mucho más inestable que los formados con los otros reactivos.

Ateniéndose a cuestiones de acidez solamente, los complejos formados con 2-metil-5,7-dicloroxina debían presentar una estabilidad intermedia entre los formados con oxina y dicloroxina. Esto no concuerda con lo encontrado por nosotros, ya que el complejo formado con 2-metildicloroxina es claramente más inestable que el formado con los otros dos. Sin embargo está de acuerdo con estudios de derivados de la oxina realizados por varios autores (126, 127, 128) los cuales demuestran que el grupo metilo en posición 2 en el reactivo infiere una menor estabilidad a los complejos formados por este.

- 305 -

Para finalizar proponemos como fórmula más probable para la especie extraída en las condiciones establecidas en el procedimiento analítico general la fórmula $\text{Sn Cl}_2(\text{CH}_3 \text{ Cl}_2 \text{ Ox})_2$.

B.VI.- DETERMINACION DEL CONTENIDO DE ESTAÑO POR ESPECTRO
FOTOMETRIA DE A.A. EN LAS FASES ORGANICAS PROCEDEN
TES DE LA EXTRACCION DE DICHO METAL CON LOS REACTI
VOS ESTUDIADOS. CALCULO DE LOS CORRESPONDIENTES -
COEFICIENTES DE REPARTO.

GENERALIDADES:

En nuestro trabajo hemos llevado a cabo la determinación de la cantidad de estaño presente en las fases orgánicas procedentes de la extracción de dicho metal, con los reactivos 8-hidroxiquinoleína (oxina) y sus derivados 5,7 dicloroxina y 2 metil, 5,7 dicloroxina, con el fin de establecer el % de extracción del metal y sus coeficientes de reparto con los distintos reactivos empleados.

La espectrofotometría de absorción atómica como técnica analítica para la determinación de Sn está limitada por la baja intensidad de la emisión de las lámparas de cátodo hueco de estaño (129). Sullivan y Walsh (130) inventaron las lámparas de cátodo hueco de alto brillo, que son en esencia, una lámpara de cátodo hueco a la que se acoplan unos electrodos auxiliares, enfrente y próximos al cátodo. Entre dichos electrodos auxiliares pasa una corriente continua de varios cientos de mA a baja tensión, produciéndose una corriente de átomos de gas ionizado, que chocan con los átomos metálicos y los excitan. La mejora consiste en el aumento del número de átomos metálicos que son excitados.

Posteriormente se introdujeron las lámparas de descarga sin electrodos (E D L). En este tipo de lámparas, la excitación y vaporización de los átomos de metal se produce mediante un campo de radiofrecuencia o microondas. Estas lámparas presentan la ventaja de que, consiguiendo un nivel alto de excitación, mantienen baja la concentración de vapor atómico del metal, minimizando el fenómeno de auto-absorción. Con ello se mejora grandemente la relación señal-ruido con la consiguiente disminución del límite de detección y mejora de la precisión.

Este segundo tipo de lámparas fué utilizado en parte de nuestro trabajo. Por disponer de esta lámpara un tiempo limitado,

se continuó el trabajo con una lámpara de cátodo hueco convencional.

En el estudio del % de extracción del estaño con el reactivo 2-metil-5,7-dicloroxina no se pudieron obtener resultados válidos, ya que al evaporar el cloroformo quedaba un residuo que no podía disolverse en clorhídrico. Se determinó el % de extracción midiendo el contenido de Sn en la fase acuosa mediante la técnica de emisión de Plasma ICP.

VI.1.- METODOLOGIA GENERAL

La determinación cuantitativa de un elemento exige siempre buscar las condiciones óptimas de trabajo con el fin de conseguir la mayor sensibilidad y selectividad en la determinación. Estas condiciones óptimas se consiguen controlando los parámetros experimentales inherentes al equipo de trabajo (longitud de onda, flujo de combustible, etc).

Si bien el fabricante del equipo de absorción atómica proporciona las condiciones óptimas de trabajo para cada elemento (131) es necesario, en el caso particular de nuestro estudio, una cuidadosa comprobación de estos parámetros, pues debido a las limitaciones en la determinación de este elemento antes señaladas, es importante trabajar en las condiciones óptimas.

Por otra parte ya que el estaño debe analizarse en muestras que provienen de un proceso de extracción, su determinación cuantitativa exige además, determinar previamente la influencia de los demás constituyentes presentes en las muestras, sobre él.

Por ello se divide este capítulo en tres apartados:

1.1.- Optimación de los parámetros experimentales

1.2.- Estudio de la influencia de los compuestos presentes en muestras y patrones sobre la absorción del Sn.

1.3.- Método de la línea de calibrado.

1.1.- Optimación de parámetros experimentales

- Selección de la longitud de onda

La bibliografía consultada al respecto (132,133) coincide en que la línea de resonancia situada a 2250 Å es la mas indicada para la determinación de Sn.

Realizada una prueba previa, seleccionando como longitud de onda de trabajo la de dicha línea, se obtuvo un % de absorción muy pequeño. Por ello se pasó a realizar un estudio de la absorción de una muestra para las distintas líneas analíticas del estaño (129), con el fin de elegir la más adecuada.

En la Tabla LXXVIII se dan los resultados obtenidos para una muestra que contiene 200 ppm de Sn.

TABLA LXXVIII

(Å)	% Absorción
2246	10,8
2354	29,5
2706	15,0
2863	22,4
3034	11,7

Se elige como línea de trabajo la correspondiente a 2354 Å.

- Optimación del flujo de acetileno

La optimación del flujo de acetileno se realizó midiendo la absorción que producía una muestra de 200 ppm de Sn a distintos flujos de comburente. La longitud de onda se fijó en la óptima elegida anteriormente y el resto de los parámetros se fijaron en los óptimos datos por la bibliografía(131) y que se in-

dican a continuación. Solo se requieren valores relativos, por lo que no es necesario trabajar con los valores óptimos hallados por nosotros mismos.

Longitud de onda: posición 235,4 nm

Rendija: posición 4 (1 mm, 7 Å)

Lampara EDL 8,5 w

Lampara Cátodo Hueco 8 mA

Flujo de aire: posición 7,5 (17 l/min)

Altura de mechero: posición 1,5

Los flujos ensayados fueron los correspondientes a las posiciones 8,0; 8,5; 9,0 en la escala del medidor de flujo del espectrofotómetro, cuando se mide por la parte media de la bola de plástico indicadora del flujo.

Los resultados obtenidos vienen dados en la Tabla LXXIX

TABLA LXXIX

Posición	% A
8,0	29,5
8,5	34,6
9,0	38,2

Se deduce de estos datos que el máximo de absorbancia para una misma concentración de Sn (200 ppm) es 9,0 pero se encuentra en esta posición un elevado ruido de fondo de la llama, por lo que se considera que la señal mas alta con el ruido menor es la de posición 8,5 que se toma como óptima (S/R máxima).

Observando la gráfica que da el manual del equipo Perkin-Elmer 303 (131) referente a la recta de transformación de las posiciones del medidor de flujo en función del consumo l/min, de acetileno y aire, se deduce que la posición 8,5 corresponde a un

caudal de 3,6 l/min.

- Optimización de la altura del mechero

El mechero del equipo de trabajo es de tipo "Premix", ajustable en las tres direcciones del espacio.

Para seleccionar la altura del mechero, se midió la absorción de una disolución de 200 ppm de Sn a diferentes alturas, obteniéndose una señal máxima para la posición 1,5. Con ello, la distancia entre el eje longitudinal del haz y la superficie del mechero es de 7 mm aproximadamente.

- Conclusión

Para finalizar este apartado, y de acuerdo con los resultados obtenidos, se recopilan en la Tabla LXXX las condiciones óptimas de trabajo encontradas para los parámetros controlados.

TABLA LXXX

PARAMETRO	POSICION	EQUIVALENCIA
Longitud de onda	235	2354 Å
Flujo de aire	7,5*	17 l/min
Flujo de acetileno	8,5*	3,6 l/min
Intensidad lámpara C.H	8 mA	8 mA
Lámpara EDL	8,5 w	8,5 w
Altura mechero	1,5	7 mm entre el haz luminoso y la sup. del mechero.
Flujo muestra	--	2,5 ml/min de agua destilada
Anchura de rendija	4	1 mm, 7 Å

* Se obtienen estas posiciones cuando se hace la lectura por la parte media de la bola del medidor de flujo respectivo.

1.2.- Estudio de la influencia de los compuestos presentes en muestras y patrones sobre la absorción del estaño.

Dado que por el método de preparación de las muestras, el estaño en ellas contenido está en presencia de otros compuestos, ha sido necesario realizar previamente un estudio de la influencia que éstos ejercen sobre el % de absorción del Sn.

- Influencia del reactivo dicloroxina

Debido al procedimiento general seguido en la preparación de las muestras para su medida por A.A., estas contienen cierta cantidad de reactivo. Con el fin de establecer su influencia, se ha estudiado el efecto que ejercen distintas cantidades de éste, sobre una serie de patrones con contenidos crecientes de Sn. No se prueba concentraciones mayores por no ser más soluble el reactivo. Los resultados obtenidos se dan en la Tabla LXXXI.

TABLA LXXXI

$\overline{[Sn (IV)]}$ ppm	$\overline{[Cl_2O_xH]}$ %	% A	A
25	0	3,7	0,0164
25	0,8 x	3,6	0,0159
25	1,0m	4,2	0,0186
50	0	7,2	0,0325
50	0,8 x	6,6	0,0297
50	1,0	7,2	0,0325
75	0	10,3	0,0472
75	0,8 x	9,6	0,0438
75	1,0	9,9	0,0453
125	0	15,5	0,0731
125	0,8 x	14,2	0,0665
125	1,0	15,1	0,0706

* Soluciones obtenidas disolviendo en ClH 4N el residuo procedente de la evaporación de la fase orgánica obtenida en una extracción según el procedimiento general, en ausencia de Sn.

De estos resultados se concluye que la presencia del reactivo dicloroxina no ejerce una influencia apreciable sobre la absorción del estaño.

Se elige la solución al 1% de dicloroxina en ClH 4N para preparar los patrones.

- Influencia del reactivo oxina.

Los resultados obtenidos se encuentran en la Tabla LXXXII

TABLA LXXXII

$[Sn(IV)]$ ppm	$[OxH]$ %	% A	A
25	0	5,1	0,0227
25	1	5,1	0,0227
50	0	10,1	0,0462
50	1	10,8	0,0496
75	0	14,8	0,0696
75	1	15,8	0,0747
100	0	19,8	0,0958
100	1	19,8	0,0958

Como se observa, el reactivo oxina no ejerce un efecto apreciable sobre la absorción del estaño.

- Influencia del ácido sulfúrico

Ya que los patrones que se preparan para construir la recta de calibrado contienen ácido sulfúrico debido a que la solución de reserva de Sn(IV) de 1.000 ppm es 7,2 N en dicho ácido y como

las muestras no lo contienen por proceder de la disolución en ácido clorhídrico 4N del residuo de evaporar el cloroformo, fué necesario estudiar la influencia del ácido sulfúrico, sobre la determinación de estaño.

Para ello se preparó una serie de patrones con contenidos crecientes de $\text{SO}_4 \text{H}_2$.

Los resultados obtenidos se encuentran en la Tabla LXXXIII

TABLA LXXXIII

[Sn (IV)]	$\text{[SO}_4\text{H}_2\text{]N}$	% A	A
75	0,54	19,3	0,0931
75	0,90	17,3	0,0825
75	2,88	13,1	0,0610
125	0,90	27,7	0,1409
125	2,88	20,4	0,0991

De estos resultados se deduce que el ácido sulfúrico produce una disminución de la absorción del Sn. Para eliminar el error que se cometería debido al efecto depresor del ácido sulfúrico, se preparan las muestras añadiendo la cantidad de sulfúrico necesaria para que tanto muestras como patrones tengan la misma concentración $\text{SO}_4 \text{H}_2$.

- Influencia del ácido clorhídrico

De la misma manera que en el apartado anterior, se prepararon patrones con contenidos crecientes en ácido clorhídrico.

Los resultados obtenidos se encuentran en la Tabla LXXXIV

TABLA LXXXIV

$\overline{[Sn(IV)]}$ ppm	$\overline{[ClH]}$ N	% A	A
75	4	15,3	0,0721
75	8	14,2	0,0665
75	12	12,4	0,0575
100	4	20,0	0,0969
100	8	18,0	0,0862
100	12	16,9	0,0804

El ClH ejerce igualmente un efecto depresor sobre la absorción del estaño.

- Influencia del ácido oxálico

Se midió, como referencia, la absorción presentada por una muestra con un contenido de Sn de 100 ppm en ausencia de a. oxálico. Se realizó después una recta de calibrado en a. oxálico $10^{-2}M$ obteniéndose los resultados que se recogen en la Tabla LXXXV.

TABLA LXXXV

M	$\overline{[C_2O_4H_2]}$ M	$\overline{[Sn(IV)]}$ ppm	% A	A
M_{Ref}	0	100	23,6	0,1169
M_1	10^{-2}	25	8,8	0,0400
M_2	10^{-2}	50	15,4	0,0726
M_3	10^{-2}	75	21,2	0,1035
M_4	10^{-2}	100	28,3	0,1445

Se observa que para un mismo contenido en Sn (IV) hay un incremento de la señal, y la ley de Beer se cumple en presencia de este ácido.

- Influencia del fluoruro sódico

Se hizo un experimento con el fin de observar el efecto producido sobre la señal del estaño por cantidades crecientes de FNa . Los resultados se encuentran en la Tabla LXXXVI.

TABLA LXXXVI

M	[F Na]	M	[Sn(IV)] ppm	% A	A
Ref	0		100	23,6	0,1169
1	10^{-2}		100	26,9	0,1361
2	10^{-1}		100	27,9	0,1421

Se observa un incremento de la señal, que será debido a la presencia de iones Na^+ .

1.3.- Análisis del Sn. Método de la curva de calibrado

Una vez elegidas las condiciones de trabajo, se realiza la calibración analítica mediante soluciones patrón del elemento que se analiza, Sn en nuestro caso.

Estos patrones deben ser muy simples, preferiblemente soluciones acuosas y de tal forma que su composición sea lo mas similar posible a la de la muestra problema. Así, si las soluciones problemas contienen cantidades fijas o variables de otros componentes, los patrones deben tambien contenerlas.

En nuestro caso se prepararon patrones de 25, 50, 75 y 100 ppm en Estaño a partir de la solución de reserva, de la forma que a continuación se detalla: Se toman 0,25; 0,50; 0,75 y 1,00 ml de la solución de reserva de Sn (IV) en matraces de 10 ml y se añade el SO_4H_2 necesario para que al final la concentración en el ácido sea la misma en todos ellos. Esto es necesario, ya que se comprobó en el estudio realizado previamente que la pre-

sencia de este ácido causa un decrecimiento en la absorción del estaño. Se enrasan con una solución del reactivo al 1% en ClH 4N.

Los resultados obtenidos están indicados en la Tabla LXXXVII. y representados en la Fig.70.

TABLA LXXXVII

$\text{[Sn(IV)]}_{\text{ppm}}$	%A	A
25	6,5	0,0292
50	12,4	0,0575
75	18,6	0,0894
100	24,5	0,1221

Dado que en un equipo de absorción atómica es difícil mantener constantes las diversas variables que afectan a las lecturas absorciométricas (flujo de acetileno, de aire, caudal de muestra absorbida, atomizado, etc), se opta por pasar simultáneamente con las soluciones problema, las preparadas para la recta de calibrado y efectuar las lecturas absorciométricas correspondientes.

Es decir, cada vez que se realiza análisis de una serie de muestras, se realiza una línea de calibrado.

Precisión del método

La precisión del método, en términos de desviación típica relativa, se realizó para un punto de la línea de calibrado, correspondiente a 50 ppm, resultando ser del 2%.

Sensibilidad

Refiriéndonos a la línea de calibrado la concentración que produce una señal de un 1% de absorción es de 4 ppm.

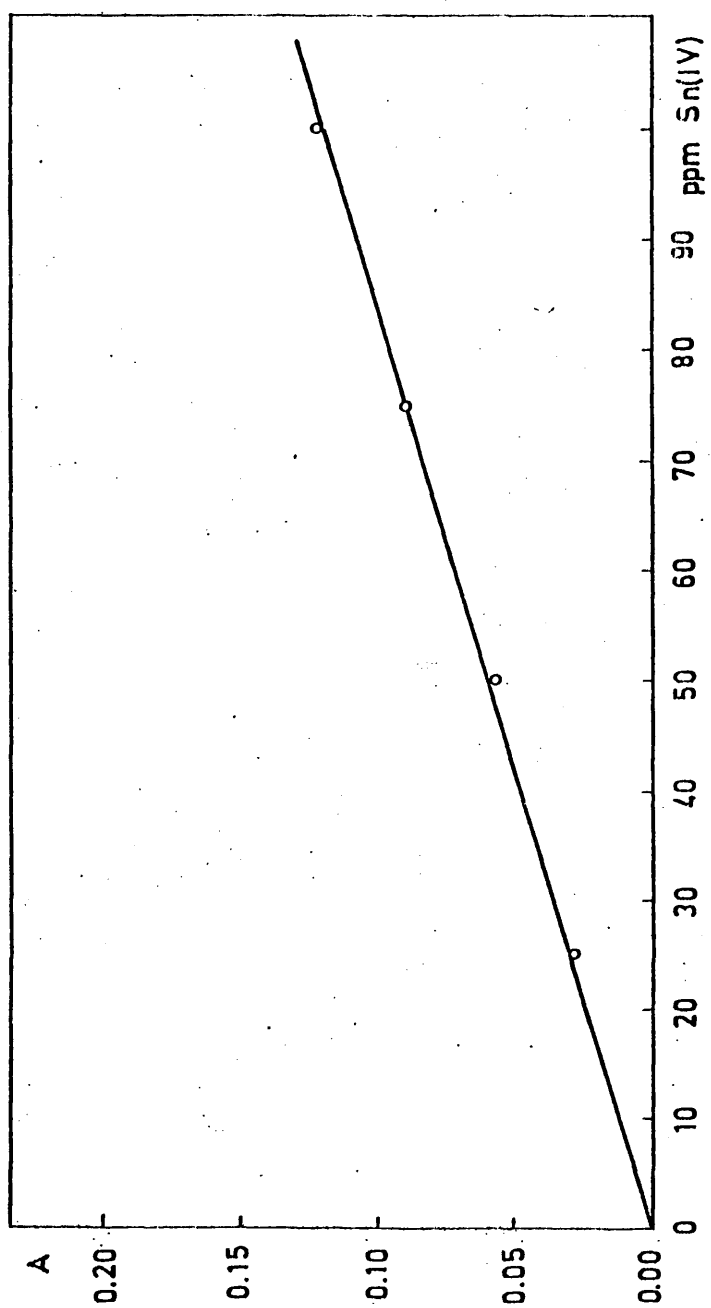


FIG. 70

- Límite de detección (con lámpara de C.H.)

Se observan fluctuaciones en el registro de 0.6 unidades de % (ruido de fondo $\pm 0.6\%$), el límite de detección será la concentración que corresponda a 1,2 %A (ó 0,0052). De acuerdo con la línea de calibrado, corresponde a una concentración de 5 ppm.

Límite de detección (Con lámpara de descarga sin electrodos).

Se observan fluctuaciones en el registro de 0,4 unidades de % (ruido de fondo $\pm 0,4\%$). El límite de detección será la concentración que corresponda 0,8% de Absorción (absorbancia=0.0035).

Según la línea de calibrado corresponde a 2 ppm.

VI.2.- DETERMINACION CUANTITATIVA DEL Sn EN LAS FASES ORGANICAS
PROCEDENTES DE LA EXTRACCION.-

Se ha determinado el contenido de Sn en las fases orgánicas procedentes de la extracción de este metal con los reactivos 8-hidroxiquinoleína (oxina) y 5,7 dicloroxina.

Se hará, en primer lugar, un resumen del procedimiento general seguido para la extracción de cada complejo, pasando después a exponer el tratamiento dado a la fase orgánica para llegar a determinar su contenido en metal, ya que no era conveniente introducirla directamente en la llama del espectrofotómetro de Absorción Atómica, por tratarse de un derivado halogenado como es el cloroforno (producción de fosgeno).

2.1. Procedimiento general de extracción.-

2.1.1.- Complejos extraídos con el reactivo 5,7 dicloroxina.

a) Presencia de ión Cl.-

Se prepara una solución de Sn (IV) de 100 ppm tomando 5 ml de la solución de reserva de 1000 ppm y llevando a 50 ml con SO_4H_2 3.2 M.

En cada embudo se ponen x ml de la solución de Sn (IV) de 100 ppm y 6-X ml de SO_4H_2 3.2M. Se añade, a cada uno, 1 ml de Cl NH_4 2M y 3 ml de agua destilada. De esta manera el volumen de fases acuosas es de 10 ml y la concentración en SO_4H_2 es la misma en todos ellos e igual a 2M, concentración a la cual la extracción es máxima y constante según se vió en el estudio previamente realizado.

Se añade 10 ml de una solución del reactivo 5,7-dicloroxina al 1% en Cl_3CH , se agita suavemente y se deja reaccionar 15 minutos. Se agita manualmente durante 4 minutos, se deja que se separen las fases y se recoge la fase orgánica con la cual se seguirá el proceso que a continuación se detallará para determinar su contenido en Sn.

b) Ausencia de ión Cl^- .-

En cada embudo se ponen X ml de la solución de Sn (IV) de 100 ppm (0.7 N en SO_4H_2) y 5-X ml de SO_4H_2 0,7 N, con el fin de que el volumen de fase acuosa y la concentración en ácido sulfúrico sea igual en todos los embudos. Se añade 10 ml de la solución al 1% de dicloroxina en Cl_3CH , se agita suavemente y se deja que reaccione durante 15 minutos.

Se adicionan 1,35 ml de NH_3 2,5M, 3,5 ml de tampón AcH/AcNa de pH = 4 y 0,15 ml de agua destilada. Con ello la fase acuosa queda de 10 ml y el pH = 4,05, pH en el que la extracción es máxima y constante según sabemos por el estudio realizado anteriormente.

Se agita manualmente durante 5 minutos se deja que se separen las fases y se recoge la fase orgánica en la cual se determina el contenido en Sn.

2.1.2.- Complejo extraído con el reactivo 8-hidroxiquinoleína en presencia de ión Cl^- .

En cada embudo se ponen X ml de la solución de Sn(IV) de 100 ppm (0.7N en SO_4H_2), 5-X ml de SO_4H_2 0.7 N y 2 ml de ClNH_4 2M.

Se añade 10 ml de la solución al 1% de oxina en cloroformo, se agita suavemente y se deja que reaccione durante 15 minutos. Se adiciona 0.6 ml de NH_3 2.5 M y 2.4 ml de agua destilada. Con ello la fase acuosa queda de 10 ml y el pH medido después de extraer es 1.1.

Se agita manualmente durante 6 minutos. Se deja que se separen las fases y se recoge la fase orgánica con el fin de determinar su contenido en Sn.

2.1.3.- Complejo extraído con el reactivo 2-metil-5,7-dicloroxina en presencia de ión Cl^- .

En cada embudo se ponen X ml de la solución de Sn(IV) de 100 ppm (0.7N en SO_4H_2), 5-X ml de SO_4H_2 0.7N y 2 ml de ClNH_4 2M.

Se añade 10 ml de la solución al 1% de 2-metildicloroxina en cloroformo. Se agita suavemente y se deja reaccionar durante 15 minutos. Se adiciona 0.6 ml de NH_3 2.5M y 2.4 ml de agua destilada.

Se agita manualmente durante 10 minutos. Se deja que se separen las fases y se determina el contenido de estaño de la fase acuosa.

El pH de la fase acuosa, medido después de extraer resultó ser de 1.1.

2.2.- Tratamiento de las fases orgánicas procedentes de la extracción de los diferentes complejos.

Se establecen dos métodos:

1º.- Evaporación de la fase orgánica y posterior disolución del residuo en ClH.

2º.- Reextracción del estaño a una fase acuosa 10^{-1} M en F Na.

En el primer método la fase orgánica se evapora hasta sequedad al baño María, se disuelve el residuo en 3 ml de ClH 4 u 8 N, se añade 0,5 ml de $\text{SO}_4 \text{H}_2$ 6,5 N con el fin de que las muestras contengan la misma cantidad de ácido sulfúrico que los patrones y se enrasa a 5 o a 10 ml. con el mismo ClH.

Este método dió muy buen resultado cuando se aplicó a las fases orgánicas procedentes de la extracción del complejo formado por el Sn con el reactivo dicloroxina, tanto en presencia como en ausencia de ión Cl^- , pero no pudo aplicarse cuando se efectuó la extracción con los reactivos oxina o metildicloroxina. El análisis del residuo de la evaporación de la fase orgánica cuando se usaba el reactivo oxina en el proceso de extracción, daba unos contenidos bajísimos en Sn y cuando el reactivo utilizado era metil-dicloroxina el residuo no era soluble en ClH.

Se estableció por tanto el segundo método, consistente en reextraer el Sn de la fase orgánica por agitación durante una hora y media con una fase acuosa 10^{-1} M en F Na, observándose completa decoloración de la fase orgánica. El ión F^- forma un complejo de gran estabilidad con el Sn (IV), capaz de destruir el complejo - formado por el metal con el reactivo.

2.3.- Determinación del coeficiente de reparto del metal
con los reactivos en estudio.

a) Complejo formado con el reactivo 5,7 dicloroxina en presencia de ión Cl^- .

Los resultados obtenidos por el método de la recta de ca librado se dan en la Tabla LXXXVIII.

TABLA LXXXVIII

Serie	Muestra	%A	%A	A	ppm	$\mu\text{g Sn}$ ext.	$\mu\text{g Sn}$ puestos	% E
I	1	8.4						
	2	8.8						
	3	8.5	8.6	0.0391	33.5	167.5	200	83.7
	4	8.6						
	5	8.6						
	6	20.1						
II	7	20.3						
	8	21.0	20.4	0.0991	84.0	420.0	500	84.0
	9	20.6						
	10	20.1						
III	11	9.7						
	12	9.6	9.6	0.0438	34.5	172.5	200	86.2
	13	9.5						
IV	14	21.8						
	15	22.7	22.4	0.1101	86.5	432.5	500	86.5
	16	22.7						
	17	10.6						
V	18	10.6	10.7	0.0494	85.0	425.0	500	85.0
	19	11.0						
	20	8.8						
VI	21	7.3	8.0	0.0362	34.1	170.4	200	85.2
	22	8.0						

El valor medio del rendimiento de la extracción resulta ser 85.1%. Realizado el estudio estadístico, el valor obtenido para la desviación estandar S es 1,1.

El coeficiente de reparto del metal D' es igual por tanto a 5,7.

b) Complejo formado con el reactivo 5,7 dicloroxina en ausencia de ión Cl^- .

Los resultados obtenidos por el método de la recta de calibrado se dan en la tabla LXXXIX.

TABLA LXXXIX

Muestra	% A	Abs	ppm	μgSn extraídos	μgSn puestos	% E
1	9.8	0.0448	41.86	209.3	200	104.6
2	9.5	0.0434	40.58	202.9	200	101.4
3	8.7	0.395	37.04	185.2	200	92.6
4	20.3	0.0985	90.37	453.6	500	90.7
5	9.8	0.0448	45.07	450.0	500	90.1
6	10.1	0.0462	46.42	464.2	500	92.8

El valor medio del rendimiento de la extracción resulta ser 95.3%. Realizado el estudio estadístico, el valor obtenido para la desviación estandar S es 6,0.

El coeficiente de reparto del metal D' es igual a 20.2.

c) Complejo formado con el reactivo 8-hidroxiquinoleína en presencia de ión Cl^- .

Los resultados obtenidos se encuentran en la Tabla XC

TABLA XC

Muestra	%A	Abs	ppm	$\mu\text{g Sn}$ extraídos	$\mu\text{g Sn}$ puestos	% E
1	6.4	0.0287	19.6	98.2	100	98.2
2	6.4	0.0287	19.6	98.2	100	98.2
3	7.3	0.0329	19.8	99.2	100	99.4
4	7.2	0.0325	19.6	97.9	100	97.9
5	14.0	0.0655	43.8	219.4	200	109.7
6	14.1	0.0660	44.2	221.3	200	110.6
7	14.2	0.0665	44.6	223.1	200	111.5
8	22.5	0.1107	77.2	358.8	400	96.5
9	22.6	0.1113	77.6	368.1	400	97.0
10	22.5	0.1107	77.2	385.8	400	96.4
11	13.8	0.0645	46.6	233.3	200	116.6
12	12.9	0.0600	43.5	217.8	200	108.9
13	13.7	0.0640	46.3	231.6	200	115.8
14	19.3	0.0931	66.5	332.4	400	83.1
15	18.8	0.0904	64.6	323.0	400	80.7
16	20.0	0.0969	69.1	345.5	400	86.4

El valor medio para el rendimiento de la extracción resulta ser 100.4%. La precisión en términos de la desviación estándar es $S = 11.0$.

Dada la gran imprecisión obtenida se realizó una nueva serie de muestras, analizándose el contenido de Sn (IV) en las fases acuosas mediante técnica de emisión de plasma ICP. Las muestras dan 0 de lectura lo cual significa que el contenido en Sn de esas muestras es $< 0.4\%$. Esto significa que el % de extracción es superior al 99%, lo que está de acuerdo con lo obtenido por espectrofotometría de absorción atómica.

d) Complejo formado con el reactivo 2-metil-5,7-dicloroxi-
na en presencia de ión Cl^- .

El contenido de estaño en las fases orgánicas procedentes
de la extracción del Sn(IV) con este reactivo no pudo realizarse
mediante espectrofotometría de Absorción Atómica como los anterio-
res ya que el residuo de la evaporación del cloroformo es insolu-
ble en ácido clorhídrico.

Por ello se determinó el rendimiento de la extracción -
analizando el contenido de estaño en las fases acuosas proceden-
tes de la extracción utilizando la técnica de emisión de plasma
ICP.

Los resultados se dan en la Tabla XCI

TABLA XCI

Muestra	ppm	$\mu\text{g Sn}$ extraídos	$\mu\text{g Sn}$ puestos	% E
1	0.80	192	200	96.0
2	0.80	192	200	96.0
3	0.98	190	200	95.0
4	1.32	387	400	96.7
5	2.64	373	400	93.4
6	3.60	371	400	92.5

El valor medio obtenido para el rendimiento de la extrac-
ción es 94.9 y la desviación estándar es 1.6.

El coeficiente de reparto D' de metal es 18.6.

B.VII APLICACION ANALITICA A LA DETERMINACION DE ESTAÑO
EN PLOMO Y ALEACIONES DE BASE PLOMO.

- Elección de reactivo

A la vista de los resultados obtenidos en el estudio de tipo fundamental realizado en los capítulos precedentes, es posible una selección lógica del reactivo más adecuado para llevar a cabo la determinación extractivo-espectrofotométrica de microcantidades de Sn. Dicha selección debe hacerse en términos de las características analíticas más relevantes (sensibilidad, selectividad y precisión) observadas para cada uno de los tres reactivos en estudio: 8-hidroxiquinoleína, 5,7-dicloro-8-hidroxiquinoleína y 2-metil-5,7 dicloro-8-hidroxiquinoleína.

De los resultados experimentales se deduce que el empleo de la 5,7 dicloroxina como reactivo extractivo-espectrofotométrico proporciona el método de determinación más sensible, - siendo los coeficientes de extinción molar aparentes del complejo binario y del ternario en presencia de I^- 1.2×10^4 y 8.3×10^3 $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ respectivamente, superiores a los de los complejos formados con el reactivo oxina ($\epsilon_{bin.} = \epsilon_{ter.} = 4.6 \times 10^3$ $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) y con el reactivo metil dicloroxina ($\epsilon_{bin} = 2.6 \times 10^3$ $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ y $\epsilon_{ter} = 5.3$ $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$).

El complejo formado en presencia de Cl^- presenta un coeficiente de extinción molar aparente $\epsilon = 4.7 \times 10^3$ $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$. Teniendo en cuenta que el % de extracción del Sn con dicloroxina es del 85%, el coeficiente de extracción molar absoluto es - también superior en este caso.

En cuanto a la selectividad, los estudios de interferencias demuestran que, en términos generales, el reactivo más selectivo de los estudiados es la 5,7 dicloroxina. Hay que señalar

que en muestras que contengan hierro y cobre el método con oxina no requiere de un lavado previo. Sin embargo, el método con dicloroxina presenta la gran ventaja de que el Sb(V) no interfiere, pudiéndose tolerar cantidades de antimonio 50 veces superiores al estaño presente.

La precisión alcanzable en la determinación de estaño, por cada uno de los métodos expuestos y siempre en presencia de Cl^- , que proporciona la máxima selectividad, es comparable cuando se utiliza 8-hidroxiquinoleína ($S = 1.5\%$) ó 5,7-dicloro-8-hidroxiquinoleína ($S = 1.4\%$). Por el contrario, el empleo de 2-metil-5,7-dicloro-8-hidroxiquinoleína da lugar a resultados analíticos mucho más imprecisos ($S = 2.9\%$).

Otro factor importante a considerar es el intervalo de pH en el que tiene lugar una extracción constante máxima (nuevamente en presencia de cloruros): pH = 0,65 a 4.5 para la oxina; desde SO_4H_2 2M hasta pH = 1 para la 5,7 dicloroxina y desde pH = 0.8 a pH = 2 para la 2-metil-5,7-dicloroxina. El reactivo dicloroxina permite utilizar una elevada acidez en la determinación, evitándose así cualquier posible hidrólisis del estaño.

En resumen, pues, se hace evidente la superioridad de la 5,7 dicloroxina como reactivo analítico espectrofotométrico frente a los otros dos compuestos.

En cuanto al tercer componente del sistema ternario - (naturaleza del haluro utilizado), es de resaltar que el comple

jo $\text{Sn-I}_2\text{-Cl}_2\text{Ox}$ muestra una sensibilidad netamente superior a la correspondiente al complejo $\text{Sn-Cl}_2\text{-Cl}_2\text{Ox}$. Esta ventaja, como hemos visto, puede estar contrarrestada en aquellas muestras que contengan oxidantes capaces de la oxidación del I^- a I_2 , el cual interfiere en la posterior determinación espectrofotométrica.

VI.1. Métodos generales para el análisis de las muestras

Se han puesto a punto tres variantes del método de determinación de Sn (IV) con el reactivo 5,7 dicloroxina, siendo las variables el halogenuro empleado que puede ser I^- o Cl^- y la naturaleza del medio ácido que puede ser 2M en ácido sulfúrico ó 1M en ácido perclórico presentando cada una de ellas ventajas e inconvenientes que se expondrán a continuación.

Método de ataque.-

El método de ataque de las muestras es común y queda establecido como a continuación se describe: Se pesa la muestra (0.2-2g para muestras con contenidos de Sn entre 3 y 0.3%), se le añade 20 ml de la mezcla de ataque NO_3H - a. tartárico (¹³⁴134) y se calienta suavemente durante 4-5 minutos que son suficientes para completar el ataque.

Se deja enfriar y en el caso que la muestra contenga antimonio se añade 1 g de NO_2Na . Se hierve para eliminar los vapores nitrosos, operación que hay que efectuar cuidadosamente. Antes de los 5 minutos de calefacción aparecen vapores blancos y si en este punto se continúa calentando, la disolución se concentra demasiado y el NO_3H oxida al tartárico volviéndose a desprender vapores pardos que ya no cesan y si esto ocurre el resultado de los análisis es erróneo.

Procedimiento extractivo-espectrofotométrico general.-

Se pipetea una porción de solución de la muestra que contenga una cantidad de estaño comprendida entre 40 y 150 μg sobre un embudo de separación de 100 ml y se añade el ácido sulfúrico necesario para alcanzar una concentración 2M (o el ácido perclórico necesario para alcanzar una concentración 1M). A continuación se añade un volumen del halogenuro elegido para el análisis

particular. Si es Cl^- la concentración final deberá quedar de $2 \times 10^{-1} \text{ M}$ y si es I^- deberá ser 5×10^{-2} . Se ajusta el volumen final de fase acuosa a 10 ml. Se añade a continuación 10 ml de solución de 5.7 dicloroxina en cloroformo al 1% y se agita suavemente para que el reactivo se distribuya entre ambas fases. Se deja reaccionar entre 10 y 15 minutos y finalmente se extrae el estaño agitando 4 minutos. Se deja que se separen las fases y se pasa la fase acuosa a través de papel de filtro Whatman nº 1, para desecar la fase orgánica y se mide la absorbancia a 403 nm. frente a un blanco preparado extrayendo todos los reactivos en ausencia de la muestra.

Se prepara la recta de calibrado tomando porciones de la solución patrón de Sn(IV) que contengan 40, 50, 60, 70, 80, 100, 120 y 140 μg totales de este metal y extrayendo el Sn(IV) por el procedimiento antes descrito.

En presencia de Fe(III) ó Cu(II) se lleva a cabo una pre-extracción de lavado en ausencia de Cl^- .

V.2.- Determinación de estaño con dicloroxina y Cl^- (medio 2M en ácido sulfúrico).

Este método se comprobó aplicándolo a la determinación del estaño contenido en 6 muestras certificadas.

Los resultados se dan en la Tabla XCII junto con los valores del contenido de estaño certificados.

Como puede observarse la exactitud del método expresada en términos de error relativo medio, es satisfactoria para contenidos de Sn(IV) superiores a 0.05%. El error relativo medio para las 5 muestras analizadas con contenidos de estaño por encima de 0.05 % resulta ser $\pm 1.4\%$.

Para muestras de estaño con contenidos inferiores a 0.05% el método propuesto proporciona resultados inferiores al valor certificado, probablemente causados por adsorción de las pequeñas cantidades de estaño a analizar sobre la superficie - del precipitado de sulfato de plomo, originado al poner el medio sulfúrico para la extracción.

Como la precisión hallada del procedimiento extractivo espectrofotométrico fué de $\pm 1.4\%$ puede deducirse que no hay - errores sistemáticos en las determinaciones de estaño correspondientes.

TABLA XCII

Resultados obtenidos en el análisis de muestras de plomo

Muestra	Cantidad pesada/g	Contenido de Sn %		Error Relativo %
		Hallado	Media Certificado	
I	1.5784	0.307		
	1.7578	0.327	0.319	0.315 ^(a)
	1.5354	0.325		± 1.3
II	1.0203	0.490		
	0.9455	0.491	0.0495	0.500 ^(a)
	1.2140	0.506		- 1.0
III	2.4296	0.0901		
	2.0308	0.0978	0.0975	0.100 ^(a)
	2.7880	0.1008		- 2.0
IV	0.4876	0.970		
	0.5026	0.984	0.985	1.00 ^(b)
	0.5471	1.00		- 1.5
V	1.2504	0.078		
	1.3630	0.077	0.078	0.079 ^(c)
	1.2437	0.080		- 1.3
VI	2.0010	0.049		
	1.8026	0.050	0.050	0.052 ^(b)
	1.6011	0.052		- 3.8

(a) Plomo comercial de tuberías. (Composición: plomo impurificado con: Bi, Ag, Cu, Fe, Sb, Zn, Cd en cantidades entre 0.005% de Ag a 0.1% de Sb, aparte de los contenidos de Sn especificados antes). Certificado por el Instituto del Hierro y del Acero (CENIM), España.

- (b) Plomo fundido en horno con la cantidad adecuada de estaño puro obtenido y con contenido de estaño certificado por el Instituto del Hierro y del Acero (CENIM), España.
- (c) Plomo comercial de Peñarroya, España.

V.3.- Determinación de estaño con dicloroxina y I^- (desde medio perclórico 1M).

La ventaja que presenta este método sobre el anterior es su mayor sensibilidad ya que el coeficiente de extinción molar del complejo formado con yoduros es bastante superior al del formado con cloruros.

Desde el punto de vista de la selectividad, es muy parecido al anterior, siendo las interferencias de más importancia las debidas a $Fe(III)$, $Cu(II)$, $Sb(III)$ y $Sb(V)$. La diferencia está en que el $Sb(V)$ también interfiere, ya que en presencia de I^- se reduce a $Sb(III)$, oxidando el I^- a I_2 , no ocurriendo lo mismo en el caso del Cl^- .

Esto supone un grave inconveniente ya que la eliminación del efecto interferente del $Sb(III)$ se corregiría mediante su oxidación a $Sb(V)$. Así pues, en el caso de muestras que contienen antimonio, la utilización del complejo ternario con yoduro no es aconsejable y es preferible recurrir a la utilización del complejo ternario con cloruro, menos sensible que el anterior, pero cuyas propiedades redox hacen que el $Sb(V)$ en proporciones del orden de las que suelen contener los plomos, no interfieren.

La interferencia del $Fe(III)$ y del $Cu(II)$ se elimina como en el método anterior por un procedimiento de lavado consistente en efectuar pre-extracciones en ausencia de ión I^- hasta obtener extractos orgánicos incoloros. Posteriormente se adiciona I^- y se procede a la extracción y determinación del Sn como se especifica en el procedimiento general.

Análisis de las muestras

Para estudiar la aplicación analítica del método a casos reales se llevó a cabo el análisis de dos muestras de plomo comercial cuyo contenido en estaño era conocido, verificando la exactitud de los resultados que el método propuesto proporciona.

Ataque de las muestras

Se pesa una cantidad entre 1 y 3 g de la muestra de plomo y se disuelve en 10 ml de la mezcla de ataque formada por los ácidos nítrico y tartárico (134) calentando suavemente en vitrina.

Se hierve hasta una total eliminación de los vapores nítricos y se añade una pequeña cantidad de urea para evitar una posible nitración del reactivo. Después se enrasa a 50 ml con agua bidestilada.

Procedimiento extractivo-espectrofotométrico general

En embudos de separación de 100 ml se pone 5 ml de la solución procedente del ataque, más 0.43 ml de ácido perclórico concentrado y 1 ml. de IK 0.5 M y se lleva a 10 ml. de fase acuosa con agua bidestilada.

A continuación se añaden 10 ml de disolución de 5,7 dicloroxina al 1% en cloroformo, favoreciendo la distribución del reactivo entre las dos fases con una ligera agitación. Se deja reaccionar durante 10 minutos y se extrae con agitación manual durante 4 minutos.

Se separan las fases, desecando la fase orgánica a través de papel de filtro Whatman nº 1, y se miden las absorbancias a 401 nm frente a blanco de reactivos.

Los resultados obtenidos para la 1ª muestra analizada se dan a continuación, en la Tabla XCIII.

TABLA XCIII

Muestra	Cantidad pesada/g	Abs [*] media	Contenido (%) medio en Sn hallado	Contenido en Sn certificado	Error relativo
I	1.0001	0.690			
	1.0023	0.690	0.099	0.100	1%
	1.0028	0.685			

* De cada ataque se hacen tres análisis.

La muestra II se trataba de un plomo de Peñarroya con contenido de estaño muy bajo (0.01 %). Analizada por este método, se obtuvieron unos resultados afectados por un error por defecto tan grande, que invalidaban el método. Esto es debido a que el gran - precipitado obtenido de I_2Pb arrastra parte del $Sn(IV)$, al igual que pasaba en el método anterior, debido a la adsorción parcial de las trazas de estaño sobre la superficie del precipitado. La redi solución en exceso de reactivo del I_2Pb formado, no llevó a resultados satisfactorios en la determinación ya que el empleo de gran cantidad de IK con tal objeto, origina la aparición de un nuevo y copioso precipitado de ClO_4K debido al medio perclórico en el que transcurre la extracción.

Por ello se propone una tercera variante del método para analizar este tipo de muestras y es utilizar como ligando auxiliar el ión Cl^- pero efectuar la extracción desde medio perclórico, evitando así la precipitación de SO_4Pb . De esta forma precipita algo de Cl_2Pb pero al ser este mucho más soluble que el I_2Pb no ejerce una acción tan negativa.

El resultado obtenido para esta muestra se encuentra en la Tabla XCIV.

TABLA XCIV

Muestra	Cantidad pesada/g	Abs* media	Contenido(%) medio en Sn hallado	Contenido en Sn certificado	Error relativo %
II	2.5001	0.213			
	2.5023	0.211	0.009	0.010	10%
	2.5006	0.208			

* De cada ataque se hacen tres análisis.

El valor tiene un error considerable pero es satisfactorio en comparación con los resultados que se obtenían empleando medio sulfúrico.

Por tanto para el análisis de muestras de plomos con contenidos de Sn inferiores al 0.05% es más conveniente este medio de extracción.

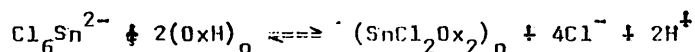
C. CONCLUSIONES

I.- El estudio del reactivo 8-hidroxiquinoleína como agente complejante del Sn (IV), permite obtener las siguientes conclusiones:

1ª.- El Sn (IV) forma, en presencia de gran exceso de este reactivo, dos complejos: uno binario que se extrae desde pH 2.5 a 5.5 y otro en presencia de ión Cl^- (ternario), que se extrae desde pH 0.65 a 2.5. El complejo de mayor interés analítico es el formado en presencia de ión Cl^- , por extraerse a pH más ácido y presentar por tanto mayor selectividad.

2ª.- En el complejo formado en presencia de ión Cl^- , la relación estequiométrica entre Sn (IV), ión Cl^- y oxina es 1:2:2.

3ª.- La reacción propuesta para representar el equilibrio heterogeneo de extracción es:



El valor de la constante condicional de extracción en nuestras condiciones de trabajo resultó ser $\log K'_{\text{ext}} = 7.75$.

4ª.- Las condiciones analíticas óptimas para la formación y extracción del complejo ternario Sn(IV)- Cl^- -oxina son: fase acuosa de pH = 1, 0.2 M en ión Cl^- y fase orgánica solución clorofórmica del reactivo al 1%.

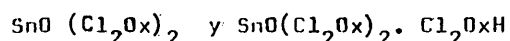
II.- El estudio del compuesto 5,7-dicloro-8-hidroxiquinoleína, como reactivo para la determinación espectrofotométrica extractiva del Sn(IV), permite concluir lo siguiente:

1ª.- El Sn(IV) forma, en este caso, dos tipos de complejos. En ausencia de halogenuro se forman complejos binarios, - que se extraen totalmente desde medio sulfúrico de pH 1 a 9 y desde medio perclórico de pH 3 a 9. En presencia de halogenuros se forman complejos ternarios, que se extraen desde medios mucho

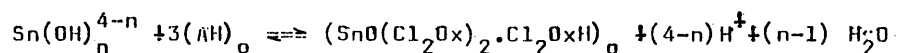
más ácidos.

29.- Los estudios espectrofotométricos en disolución, permiten afirmar que, en ausencia de halogenuro, se obtiene una mezcla de dos complejos, uno de ellos con relación metal-ligando 1:2 y el otro con relación 1:3. Este último, es predominante cuando la extracción se efectúa en presencia de gran exceso de reactivo.

39.- La información anterior, combinada con la obtenida - del compuesto sólido (análisis elemental, IR, RMN) ha permitido asignar a los complejos formados las fórmulas siguientes:



49.- La reacción propuesta para representar el equilibrio heterogéneo de extracción es:



59.- El valor del coeficiente de distribución del metal, calculado mediante análisis por espectrofotometría de absorción atómica es $D' = 20.2$.

69.- Las condiciones óptimas para la formación y extracción de este complejo son: fase acuosa de pH = 2, fase orgánica solución de reactivo al 1% en cloroformo y un tiempo de agitación mínimo de 4 minutos. El orden de adición de los reactivos tiene gran influencia en la velocidad con que se alcanza el equilibrio de extracción, siendo necesario adicionar la fase orgánica antes de efectuar el ajuste a pH = 2.

79.- El sistema Sn(IV)-5,7-dicloroxina cumple la ley de Beer para un rango de concentraciones comprendido entre 0 y 7 ppm de Sn(IV).

89.- El Sn(IV) forma, con este reactivo, complejos ternarios.

rios en presencia de los iones Cl^- , Br^- , I^- y SCN^- . Los formados con Cl^- y I^- son los más adecuados desde un punto de vista analítico, el primero por su mayor resistencia a los agentes red-ox y el segundo por ser el de coeficiente de extinción molar aparente más elevado.

9º.- Los distintos métodos espectrofotométricos de determinación de estequiometrias aplicados en este caso, coinciden en que, en presencia de ión Cl^- , se obtiene una mezcla de dos complejos, uno de ellos de relación metal-ligando 1:1 y el otro de relación 1:2. En presencia de gran exceso de este reactivo, se forma preferentemente este último.

10º.- La información anterior, junto con la obtenida del compuesto sólido (análisis elemental, IR, RMN) permite asignar la fórmula $\text{Sn Cl}_2(\text{Cl}_2\text{Ox})_2$ al formado en presencia de exceso de reactivo, único obtenible por precipitación.

11º.- El valor del coeficiente de distribución del metal, calculado mediante análisis por espectrofotometría de absorción atómica es $D' = 5.7$.

12º.- Las condiciones analíticas óptimas, para la formación y extracción de este complejo son: fase acuosa de concentración 1.5 a 2M en SO_4H_2 ó 0.5 a 1 M en ClO_4H , 0.2M en ión Cl^- , fase orgánica disolución clorofórmica del reactivo al 1% y un tiempo de agitación mínimo de 4 minutos.

13º.- El sistema Sn(IV)-Cl^- -dicloroxina, cumple la ley de Beer para un rango de concentración de Sn(IV) comprendido entre 0 y 15 ppm.

14º.- La sensibilidad analítica del complejo a 403 nm, expresada en términos del coeficiente de extinción molar aparente fué de $4.7 \times 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

15º.- En el complejo ternario formado en presencia de ión

I^- , la relación Sn (IV): I^- : dicloroxina es 1:2:2. En este sistema se cumple la ley de Beer en un rango de concentración de Sn(IV) de 0 a 20 ppm. La sensibilidad analítica del complejo a 401 nm, expresada en términos del coeficiente de extinción molar aparente fué de $8.3 \times 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

III.- El estudio del reactivo 2-metil-5,7-dicloro-8-hidroxiquinoleína, como agente complejante del Sn(IV), permite obtener las siguientes conclusiones:

1º.- En presencia de gran exceso de este reactivo el Sn(IV) forma dos tipos de complejos, dependiendo de la existencia en el medio de iones halogenuro. En el caso de ausencia de estos, se obtiene un complejo poco útil a efectos analíticos, debido al reducido intervalo de pH en que se obtiene (4.5 a 5) y a su bajo coeficiente de extinción molar aparente.

2º.- Aplicados los métodos espectrofotométricos habituales de determinación de estequiometrías, se ha obtenido que, en presencia de ión Cl^- , se obtiene una mezcla de dos complejos de relaciones metal:ligando 1:1 y 1:2.

3º.- Este reactivo da lugar a complejos más inestables que los anteriores, puesto que se requieren excésos de reactivo sobre el metal del orden de 400 veces para su formación. Se confirma que el grupo metilo introducido en posición 2 en el núcleo de la oxina dificulta la formación de complejos, lo que está de acuerdo con estudios de otros autores.

4º.- Datos obtenidos del compuesto sólido (IR y análisis elemental) permiten asignar la fórmula $Sn Cl_2 (CH_3 Cl_2 Ox)_2$ al formado en presencia de gran exceso de reactivo.

5º.- El valor del coeficiente de distribución del metal, calculado mediante análisis por espectrofotometría de absorción

atómica es $0' = 18.6$.

6º.- Las condiciones analíticas óptimas para la formación y extracción de este complejo son: fase acuosa de pH= 1, 0.4M en ión Cl^- , fase orgánica disolución clorofórmica del reactivo al 1% y tiempo de agitación mínimo de 10 min.

IV.- Aplicación analítica

1º.- La comparación de los tres reactivos estudiados, pone en evidencia la superioridad de la 5,7- dicloroxina como reactivo para la determinación extractiva-espectrofotométrica de trazas de Sn(IV) .

2º.- los complejos ternarios obtenidos con halogenuros son preferibles a los binarios, por formarse y extraerse en medios muy ácidos, lo que los hace muy selectivos. De entre ellos, el formado con ión I^- es el más sensible y el formado con ión Cl^- el más selectivo.

3º.- El método definitivamente propuesto para análisis de estaño, es el basado en la formación de complejos ternarios $\text{Sn(IV)-dicloroxina-Cl}^-$ e I^- , dependiendo del tipo de muestra.

4º.- Finalmente y como ejemplo de aplicación práctica del método, se analizaron muestras patrones de plomo, con contenidos certificados de estaño, obteniéndose resultados totalmente satisfactorios con errores relativos del 1-2%.

D. BIBLIOGRAFIA

D. BIBLIOGRAFIA

- 1.- Kolthoff I.M. and Elving P.J., "Treatise on Analytical Chemistry" Parte II, Volumen 3, Interscience publishers. New York, 1961.
- 2.- Snell F.D. and Ettre L.S., "Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis", Volumen 19, Interscience publishers, New York, 1974.
- 3.- Emeleus H.J. and Sharpe A.G., "Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry", Vol 11, Academic Press, New York 1968.
- 4.- Pascal P., "Nouveau Traité de Chimie Minérale", Tome VIII, Masson et C^{ie}, Paris, 1963.
- 5.- Gmelin, "Handbook of Inorganic Chemistry", Publisher Gmelin Institute for Inorganic Chemistry. Springer-Verlag. 1971.
- 6.- Zubieta J.A. Zuckerman J.J., "Progress in Inorganic Chemistry" Vol. 24, 1978.
- 7.- Donaldson J.D., Fuller M.J., J. Inorg. Nucl. Chem. 30,1083 (1968).
- 8.- Mc Grady M.M., Tobias R.S., J. Amer. Chem. Soc., 87, 1909 (1965).
- 9.- "Handbook of Analytical Chemistry" Part. III, Vol. 4 a 8. Springer-Verlag. 1978.
- 10.- Marczenko, Z., "Spectrophotometric Determination of Elements" John Wiley, New York, 1976.
- 11.- Clark, R.E.D., Analyst 61, 242 (1936).
- 12.- Ovenstone, T.C.J., Kenyon, D., Analyst 80, 566 (1955).

- 13.- Board, R.W., Elbourne, R.G.P., Analyst 89, 1016(1964); 96 55(1965).
- 14.- Giacomini de, R., Analyst 65, 216 (1940).
- 15.- Low, M.H., Analyst 67, 283 (1942).
- 16.- Luke, C.L., Anal. Chem. 28, 1276 (1956).
- 17.- Luke, C.L., Anal. Chem. 31, 1803 (1959).
- 18.- Luke, C.L., Anal. Chem. Acta, 37, 97(1967), 39, 404 (1967)
- 19.- Ishibashi, M., y col., Japan Analyst 7, 473 (1958).
- 20.- Nagamura, H., y col., Japan Analyst 13, 264 (1964).
- 21.- Yamazaki, M., y col., Japan Analyst 22, 112 (1973).
- 22.- Sagakova, V.P., Lyubivaya, A.I., Trudy Urk. Nauch. Inst. Konserv. Prom. 1, 118 (1959)
- 23.- Suk, V., Malat, M., Chemist Analyst 45, 40 (1956).
- 24.- Ross, W.J., White, J.C., Anal. Chem. 33, 421, 424 (1961).
- 25.- Wakeloy, W.D., Varga, L.P., Anal. Chem. 44, 169 (1972).
- 26.- Dagnall, R.M., Wert, T.S. Young, P. Analyst 92, 27 (1967).
- 27.- Wood, G.A., Geochem. Res. Centre-Imperial College London Tech. Comm 11, (1957).
- 28.- Stanton, R.E., McDonald, A.J., Analyst 87, 600 (1962).
- 29.- Liska, K., Chem. Listy 49, 1656 (1955).
- 30.- Teicher, H., Gordon, L., Anal. Chem. 25, 1182 (1953)
- 31.-asmus, E., Altman, H.J., Thormasz, E., Z. Anal. Chem. 216, 3 (1966).
- 32.- Babko, A.K., Karnaukhova, N.N., Zhur. Anal. Khim. 22, 868 (1967).

- 33.- Ashton, A., Fogg, A.G. y Thorburn Burns, D., Analyst, 98, 202, (1973).
- 34.- Scherrer, J.A., J. Res. Nat. Bur. Stds. 16, 253(1936), 21, 95 (1938).
- 35.- Onishi, H., Sandell E.B., Anal. Chim. Acta 14, 153 (1956)
- 36.- Pyburn, C.M., Reynolds, G.F., Analyst 93, 375 (1968).
- 37.- Tanaka, K., Japan Analyst 13, 725 (1964).
- 38.- Kojima, M., Japan Analyst 6, 139 (1957).
- 39.- Shimizu, K., Japan Analyst 12, 526 (1963).
- 40.- Hahn, F.L., Chem. Ztg., 50, 754 (1926).
- 41.- Hahn, F.L., Z. Angew. Chem., 39, 1198 (1926).
- 42.- Berg, R., Z. Anal. Chem., 70, 341 (1927).
- 43.- Berg, R., Z. Anal. Chem., 71, 23, 171, 321, 369(1927).
- 44.- Berg, R., Z. Anal. Chem., 72, 177 (1927).
- 45.- Berg, R., Z. Anal. Chem., 76, 191 (1929).
- 46.- Goto, H., J. Chem. Soc. Japan, 54, 725 (1933).
- 47.- Goto, H.J., Chem. Soc. Japan, 55, 1156 (1934).
- 48.- Goto, H., J. Chem. Soc. Japan, 56, 314 (1935).
- 49.- Fleck, H.R., Analyst, 62, 378 (1937).
- 50.- Fleck, H.R., Ward, A.M., Analyst 58, 388 (1933).
- 51.- Starý, J., Zolotov Yu, A., Petrukhin, D.M., Critical Evaluation of Equilibrium Constants involving 8-Hydroxyquinoline and its Metal Chelates". I.U.P.A.C. Chem. Data series No. 24. Pergamon Press, Oxford, 1979.

- 52.- Irving., H., Butler, E.J., Ring, M.F., J. Chem. Soc. 1489 (1949).
- 53.- Irving, H., Rossotti, H.S., Analyst 80, 245 (1955).
- 54.- Irving, H., Hollingshead, R.G.W, Harris G ., Analyst 80, 260, 729 (1955).
- 55.- Hollingshead, R.G.W., Analyt. Chim. Acta, 12, 401 (1955),
- 56.- Moeller, I., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 15, 346 (1943).
- 57.- Umland, F.Z., Anl. Chem. 190, 186 (1962).
- 58.- Starý, J., Anal. Chim. Acta 28, 132 (1963).
- 59.- Zolotov, Ju., A., Kuz'min, N.M., Lambrev, V. G.Tr., Analit. Khim. 15, 51 (1965).
- 60.- Starý J., Freiser H., "Equilibrium Constants of Liquid-Liquid Distribution using Chelating Agents", Pergamon Press, Oxford, 1978.
- 61.- Hollingshead, R. .W., "Oxine and its Derivatives", Butterworths, London (1954).
- 62.- Freiser, H., Chemist Analyst 50, 94 (1961).
- 63.- Gentry C.H.R., Sherrington, L.G ., Analyst 75, 17 (1950).
- 64.- Motojima, K., Bunseki Kagaky 8,66 (1959).
- 65.- Motojima, K., Hashitani, H., Bunseki Kagaku, 9, 151, (1960)
- 66.- Wyatt, P.F., Analyst 80, 368 (1955).
- 67.- Wakamatsu, S., Bunseki Kagaku 9,858 (1960).
- 68.- Eberle, A.R., Lerner, M.W., Anal. Chem. 34, 627 (1962).
- 69.- Dryssen, D., Dryssen, M., Johansson, E., Acta Chem. Acta. 10, 341 (1956).

- 70.- Ruf. E., Z. Analyt. Chem. 162, 9(1958).
- 71.- Matsuo, T., Funayama, K., J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 87, 433 (1966).
- 72.- Sanz Madel, A., Revta. Acad.Cienc.Zaragoza, Serie 2, 28, Nº 2, 208 (1973).
- 73.- Merritt, L.L., Walker, J.K., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 16, 387 (1944).
- 74.- Izquierdo A., Lacort G., Inf. Quim. Anal. 24(6) 208(1970)
- 75.- Erdoy, "Gravimetric Analysis", Pergamon Press, Oxford(1963)
- 76.- Ostromislenski, I. Ber. 44, 268, 1189 (1911).
- 77.- Job, P. Ann. Chim. (Paris) 9, 113 (1928).
- 78.- Vosburg, M.C., Cooper, C.R., J. Amer. Chem.Soc. 63,437 (1941).
- 79.- Irving, H., Pierce, T.B., J. Chem. Soc. 2565 (1959).
- 80.- Joe, J.H., Jones, A.L., Ind.Eng. Chem. Anal. Ed. 16,111 (1944).
- 81.- Marcus, Y. Isr. J. Chem. 5, 143 (1967).
- 82.- Asmus, E., Z. Anal. Chem. 178, 104 (1960).
- 83.- Edmons, S.M., Birnbaum, N., J.Amer.Chem.Soc. 63,1471(1941)
- 84.- Berg, E.W., "Physical and Chemical Methods of Separation" Mc Graw-Hill, New York. 1963.
- 85.- Doan, J.A. "Chemical Separation Methods", Van Nostrand Reinhold, London, 1969.
- 86.- Korkisch, J. "Modern Methods for the Separation of Metal Ions". Pergamon-Press, London. 1969

- 87.- Kolthoff, I.M., Sandell, E.B., Meehan, E.J., Bruckendtein, S. "Análisis Químico Cuantitativo". Nigar, Buenos Aires. 1972.
- 88.- Brown, G.H., Salle, E.M., "Química Cuantitativa". Reverté, Barcelona 1967.
- 89.- Morrison, G.H., Freiser, H., "Solvent Extraction in Analytical Chemistry". Wiley, New York. 1977.
- 90.- Stary, J. "The Solvent Extraction of Metal Chelates. Pergamon Press. Oxford. 1964.
- 91.- Marcus, Y. Kertes, A.S., "Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes", Wiley., London, 1969.
- 92.- De, A.K., KopKav, S.M., Chalmers, R.A. "Solvent Extraction of Metals" Van Nostrand-Reinhold. London, 1970.
- 93.- Sekine, T., Hasegawa, Y., "Solvent Extraction Chemistry". Marcel Dekker, New York, 1977.
- 94.- Green, H., Metalurgia, 70, 143,201,254, 299 (1964).
- 95.- Asensi, G, "La Separación y Determinación Analítica de Oligo-elementos por Sistemas de Extracción Líquido-líquido", Química e Industria, Vol 15, (1968).
- 96.- Irving, H., Williams, R.J.P., J. Chem. Soc. 1841 (1949).
- 97.- Stary, J., Anal. Chim. Acta, 28, 132 (1963).
- 98.- Dyrssen, L.G., Sillen, L.G., Acta Chem. Scand 7,663(1953).
- 99.- Connick, R.E., McVoy, W.H.; J. Am. Chem. Soc. 71, 3182 (1949).
- 100.- Rossottiand Rossotti. "Determination of Stability Constants" McGraw Hill, New York, 1961, pp 202-239.

- 101.- Guillaumont, R., Muxart, R., Bouissieres, G., Bull. Soc. Chim. Fr., 5, 1952 (1968).
- 102.- Sillen, L.G., Acta Chem. Scand. 10, 803 (1956).
- 103.- Rydberg, J., Arkiv. Kemi, 8, 101 (1955).
- 104.- Guillaumont, R., Bull. Soc. Chim. Fr., 5, 1956 (1968).
- 105.- Moutte, A., Guillaumont, R., Rev. Chim. minerale 6, 603 (1969).
- 106.- Hamaguchi, H., Ikeda, N., Osawa, K., Bull. Chem. Soc. Japan 32, 656 (1959).
- 107.- Phillips, J.P., Deye, J.F., Anal. Chim. Acta, 17, 233 (1957).
- 108.- Petrosyan, V.S., Progr. Nucl. Mag. Res. Spectroscopy, 11(2), 115 (1977).
- 109.- Jackman, L.M., "Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", Cap. 8, Academic Press (1975).
- 110.- Martín, M.L., Delpuech, J.J., Martín, G.S., "Practical NMR. Spectroscopy", Heyden (1980).
- 111.- Mitchell, T.N., Org. Mag. Res., 8, 34 (1976).
- 112.- Baker, B.C., Sawyer, D.T., Anal. Chem. 40, 1945 (1968).
- 113.- Becker, E.D., "High Resolution NMR. Theory and Chemical Applications", Academic Press (1969).
- 114.- Corsini, A., Louch, W.J., Thompson, M., Talanta 21, 252 (1974).
- 115.- Baker, B.C., Sawyer, D.T., Inorg. Chem. 8, 1160 (1969).
- 116.- Kragten, J., Talanta 22, 505 (1975).
- 117.- Duplessis, J., Nasr, F., Guillaumont, R., Analusis 6, 446 (1978).

- 118.- Barsode, C.D., Umapathy, P., Sen, D.N., J. Ind. Chem. Soc. 53, 761 (1976).
- 119.- Hálá, J., J. Radioanalyti. Chem. 51, 15 (1979).
- 120.- Sunier, A.A., J. Chem. Ed., 49, 805 (1972).
- 121.- Bayley, B.W., Chester, J.E., Dagnall, R.M. y West, T.S., Talanta 18, 1359 (1968).
- 122.- Peeddie, G. J.D, Redl, G., J. Am. Chem. Soc., 365 (1970)
- 123.- Van den Bergme, E.V., Van der Kelen, G.P., Eeckhaut, Z. Bull. Soc. Chim. Belges 76, 79 (1967).
- 124.- Hulm, R.H. "Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy," Academic Press (1975).
- 125.- Petrukhin, O.M. Zolotov, Y.A., Izosenkova L.R., Radiokhim. 11, 139 (1969).
- 126.- Hollingshead, R.G.W., Chemistry and Industry, 41, 1260, (1954).
- 127.- Irving, H., Rossotti, H.S., Analyst 80, 245 (1955).
- 128.- Irving, H., Hollingshead, R.G.W., Harris, G., Analyst 80, 260, 729 (1955).
- 129.- Capacho Delgado, L., Manning, D.C., Spectrochim. Acta 22, 1505 (1966).
- 130.- Sullivan, V., Walsh, A., Spectrochim. Acta 21, 721 (1965).
- 131.- Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrometry", Perkin-Elmer.
- 132.- Mavrodineau, R., Boiteux, H., "Flame Spectroscopy", Wiley, New York, 1965

- 361 -

- 133.- Kirkbright, G.F., Sargent, M., " Atomic Absorption and Fluorescence Spectroscopy, Academic Press, London, 1974.
- 134.- Jimenez, J.L., Gomez, A., Dorado, M.T., Rev. Metal CENIM, 5, 603 (1969).



BIBLIOTECA